Untersuchungen über die Oberflächenwirkung bei Dampfdichtebestimmungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Gustav Ullmann

aus **Wien.**

ACAD. LIPSIENSIS BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und **Beckmann.**

Leipzig, den 10. Mai 1910.

Der Procancellar.

K. Rohn.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. M. Le Blanc,

meinen besten Dank für das stete Wohlwollen und Interesse am Gelingen meiner Arbeit auszusprechen.

Ebenso möchte ich

Herrn Privatdozent Dr. K. Drucker

für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für die bereitwillige Unterstützung, die er mir jederzeit hat zuteil werden lassen, herzlichst danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0065

Inhaltsangabe.

Seite

Einleitung 9

Versuchsanordnung 13

Kalibrierung 34

Versuchsverfahren 37

Versuchsgenauigkeit 48

Ergebnisse 56

Zusammenfassung 70

Einleitung.

Bekanntlich werden die genauen Werte von Atom- und Molekulargewichten nur durch analytische Untersuchungen ermittelt, während die direkten Molargewichtsbestimmungen, nämlich die Messungen der Dampfdichten, nur Aufschluß über die ungefähre Größe des Moleküls resp. Atoms geben.

D. Berthelot[1]) hat zuerst gezeigt, wie eine Bestimmung von Atomgewichten auf rein physikalischem Wege ermöglicht wird. Es ist nämlich in höchstem Grade wahrscheinlich, daß die Regel Avogadros für ideale Gase in vollkommener Strenge gilt. Es müssen daher die untersuchten Gase oder Dämpfe für eine genaue Dichtebestimmung auf den idealen Gaszustand reduziert werden. Durch eine geradlinige Extrapolation des Produktes Druck mal Volumen (deren Berechtigung sich theoretisch begründen läßt[2]) auf den Druck $p = 0$, bei welchem der Gaszustand als ideal zu betrachten ist, gelang es Berthelot, sehr gute Werte der Atomgewichte von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und anderen Elementen zu berechnen.

Durch ein ähnliches Extrapolationsverfahren versuchten Ramsay und Steele[3]) aus Dampfdichtemessungen die genauen Molargewichte von Kohlenstoffverbindungen zu ermitteln. Sie fanden aber, daß die für den Nulldruck berechneten Dichten ihren Molargewichten nicht streng proportional waren, wenn diese aus den Atomgewichten der sie zusammensetzenden Elemente berechnet wurden. Es zeigte sich vielmehr, daß erstere zu groß waren. Die Abweichung betrug bis 0,54 % und war,

[1]) Journ. de phys. (3) **8**, 263; Compt. rend. **126**, 954, 1030, 1415a, 1501 (1898); vergl. auch deutsche Übers., Z. f. Elektrochemie **X** (1904), pag. 621. Auch Guye verwies auf die Möglichkeit, auf diesem Wege die Atomgewichte zu bestimmen, vergl. Journ. de Chimie phys. **IV** (1906), pag. 174.

[2]) Vergl. Nernst, Theoret. Chem., 6. Aufl., pag. 261.

[3]) Z. f. phys. Chem. 1903, **44**, pag. 348.

wenn die untersuchten Substanzen in homologen Reihen angeordnet werden, um so größer, je höher der Siedepunkt einer Substanz war. Wie die Verfasser selbst angeben, kann diese Tatsache nur durch eine der folgenden Annahmen erklärt werden, wenn man an Avogadros Hypothese unbedingt festhält.

Erstens, die Versuchsmethoden gaben nicht genaue Resultate. Da aber zwei unter gleichen Bedingungen angestellte Versuche im ungünstigsten Falle mit einer Genauigkeit von 1/1900 übereinstimmten, ist diese Erklärung scheinbar nicht zutreffend.[1])

Zweitens, die untersuchten Dämpfe enthielten selbst bei niederen Drucken gewisse Molekülkomplexe. Diese Erklärung wählten Ramsay und Steele, wobei sie die Versuchsergebnisse als Stütze einer von Ramsay, de Heen und Traube vertretenen Theorie betrachteten, nach welcher „auch oberhalb des kritischen Punktes keine völlige Identität zwischen Gas- und Flüssigkeitsmolekül erreicht werde, sondern diese sich nur allmählich vermischten". Die erwähnten Molekularkomplexe wären also als „liquidogen", d. h. als Flüssigkeitsmoleküle, zu betrachten.

Drittens wäre es möglich, die Versuchsergebnisse durch die Adsorption eines Häutchens an der Glaswand zu erklären. Ramsay und Steele verwarfen diese Erklärung, die eigentlich am nächsten lag, da eine derartige Adsorptionserscheinung bisher nur bei Wasser beobachtet worden wäre.[2])

Dagegen hielten sie bei Kohlenstoffverbindungen eine im Resultat merkliche Adsorption an der Glaswand für ausgeschlossen, wobei sie sich auch auf Untersuchungen von Young,[3])

[1]) In der Tat ist auch ein hierher gehöriger Einwand, den Haupt macht, wie später ausgeführt wird, nicht stichhaltig. Vergl. Haupt, Dissert., Königsberg 1904, pag. 43.

[2]) Bei Wasser hatten Macalusa und Grimaldi (Atti della Academie dei Lincei, III. serie, Transunti Volume VI, 1882, pag. 261) die Dampfdichte nach der Dumasschen Methode in zwei Ballons bestimmt, in welchen das Verhältnis Oberfläche/Volumen sehr verschieden war, und in der Tat eine erhebliche Adsorption gefunden. Auch aus Versuchen von Warburg und Ihmohri (Wied. Ann. **27**, 1886, pag. 498) und Wüllner und Grotrian (Wied. Ann. **11**, 1880, pag. 545) ist zu schließen, daß die Glasoberfläche durch Adsorption ein Wasserhäutchen festhält.

[3]) Phil. Trans. 1892, A. 113.

der das Verhalten von Äther und Methylalkohol bei sehr hohen Drucken untersucht hatte, namentlich aber darauf stützten, daß „die beobachtete Abweichung, wenn sie auf eine Adsorption zurückzuführen wäre, bei stärkeren Drucken hätte größer sein müssen, als bei niederen Drucken“. Diese Bemerkung ist aber nicht entscheidend: da bei ihrer Versuchsanordnung die Oberfläche ungefähr umgekehrt proportional mit dem Drucke abnahm, war es sehr gut möglich, daß die adsorbierte Menge und damit die beobachtete Abweichung bei einer Zunahme des Druckes abnahm.

Dieser Eall müßte sogar eintreten, wenn das Adsorptionsgesetz in seiner gewöhnlichen Form gültig blieb.[1])

[1]) Dies sei durch folgende Überlegung näher begründet: Die Menge m einer Substanz übe in einem Glasgefäße vom Volumen v bei der absoluten Temperatur T einen Druck p aus. Dann wird das aus diesen Daten berechnete Molargewicht $M_1 = \frac{RTm}{pv}$ zu groß gefunden werden, wenn ein Betrag a von der Glaswand adsorbiert wurde. Denn das richtige Molargewicht $M = \frac{m-a}{pv} RT$. Wie ändert sich nun die beobachtete Abweichung $M_1 - M = d = \frac{aRT}{pv}$ mit dem Drucke? Hier sind 3 Fälle möglich.

1. Der Druck wird dadurch auf den doppelten Betrag $2p$ gebracht, daß bei konstantem v die Menge m verdoppelt wird. a ist nach dem Adsorptionsgesetze gleich $k.f.p^n$, wobei k eine Konstante, f die Oberfläche, n eine Größe, die kleiner als 1 ist, bedeutet.

$$d = \frac{2m - (2m - a)}{2pv} \cdot RT = \frac{kf\,(2p)^n}{2pv} \cdot RT < \frac{kfp^n}{pv} RT.$$

d nimmt mit wachsendem Drucke ab.

2. Der Druck wird bei konstanter Oberfläche durch Verminderung des Volumens v auf $\frac{v}{2}$, auf $2p$ gebracht.

$$d = \frac{m - (m-a)}{2p \cdot \frac{v}{2}} RT = \frac{a}{pv} RT = \frac{kf(2p)^n}{pv} RT > \frac{kfp^n}{pv} RT.$$

d wächst dann mit wachsendem Drucke. Dieser Fall ist bei den später beschriebenen Versuchen mit Glaswolle realisiert.

3. Der Druck wird durch Verminderung des Volumens v auf $\frac{v}{2}$ erhöht, wobei f den Wert $\frac{f}{2}$ annimmt.

$$d = \frac{\frac{kf}{2}(2p)^n}{pv} \cdot RT \cdot < \frac{kf(p)^n}{pv} RT.$$

d nimmt mit wachsendem Drucke ab.

Dieser Fall lag bei Ramsay nnd Steele vor.

Es war demnach keineswegs aufgeklärt, ob nicht die Versuchsergebnisse Ramsay und Steeles durch eine Adsorptionserscheinung verursacht wurden und welchen Einfluß diese auf die Genauigkeit von Dampfdichtemessungen haben könnte. Ebenso wie bei den Dampfdichtebestimmungen könnte auch bei allen anderen Untersuchungen über den Zustand von Dämpfen und Gasen die Adsorption eine wichtige Rolle spielen. In der Literatur sind keine Angaben bekannt, daß über diese Frage überhaupt Untersuchungen angestellt wurden. Nur Melander[1]) weist auf ihre Wichtigkeit hin, ohne ihr selbst durch entscheidende Versuche näherzutreten. Es schien daher nicht unwichtig, zu untersuchen, inwieweit die Adsorption bei genauen Messungen von Dampfdichten, Kompressibilität und allen anderen Größen, die sich auf das Studium der Dämpfe organischer Verbindungen beziehen, als Fehlerquelle auftreten könnte.

[1]) Boltzmann, Festschrift, pag. 867.

1. Versuchsanordnung.

Um die Untersuchungen auszuführen, mußte also ein Versuchsverfahren gewählt werden, welches gestattete, Druck, Volumen, Temperatur, angewandte Substanzmenge und Oberfläche bei möglichst großer Genauigkeit der Messung bequem zu variieren. Von den bekannten Methoden, die zur Bestimmung von Dampfdichten dienen, schied sofort das sonst so gern angewandte Verfahren von Viktor Meyer aus, da es den anderen Methoden an Genauigkeit erheblich nachsteht.[1]) Aber auch die Dumassche Methode konnte nicht gewählt werden, da die erforderliche Variation von Druck, Volumen und Temperatur nur durch eine übergroße Zahl von Einzelversuchen erreicht worden wäre. Dagegen erwies sich als brauchbar für die vorliegenden Untersuchungen das Hofmannsche Verfahren in der Ausführung, die ihm von Ramsay und Steele gegeben worden war.

Es liegt also dem nachstehend beschriebenen Apparate im Prinzip die Hofmannsche Methode zugrunde. Bei dieser wird bekanntlich eine etwa 80 cm lange Glasröhre vollständig mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt in eine mit Quecksilber gefüllte Schale gestellt. Man läßt nun eine abgewogene Menge der Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, in einem Röhrchen, das entweder durch Zuschmelzen oder mittels eines eingeschliffenen Stopfens geschlossen wurde, in den leeren Barometerraum aufsteigen. Dann wird über die Barometerröhre ein Siedemantel geschoben, in welchem durch einströmenden Dampf eine hohe Temperatur erzeugt wird. Dadurch öffnet

[1]) Vergl. Ostwald-Luther, 2. Aufl., pag. 158.

sich oder zerspringt das Substanzgefäßchen, sodaß sein Inhalt vollständig in den leeren Raum verdampft. Das Volumen, welches er nunmehr einnimmt, wird an einer Teilung der Barometerröhre, die Temperatur an einem im Siedemantel befindlichen Thermometer abgelesen, während der Druck, unter welchem er steht, gleich dem äußeren Atmosphärendrucke, vermindert um die Niveaudifferenz des Queksilbers in der Röhre und der Schale ist. Da auch sein Gewicht bekannt ist, sind somit alle für eine Dampfdichtebestimmung erforderlichen Größen gegeben. Da sich der Luftdruck während der Versuchsdauer wenig ändert, ist der Druck, unter dem die verdampfte Substanz steht, und damit ihr Volumen, als konstant zu betrachten, dagegen kann bei diesem Verfahren die Temperatur leicht variiert werden, indem die Temperatur im Siedemantel verändert wird.

Ramsay und Steele haben dieses einfache Hofmannsche Verfahren dadurch erheblich verbessert, daß sie auch eine Variation von Druck und Volumen ermöglichten. Bei der von ihnen angegebenen Modifikation wird die Barometerröhre unten mit einem Gummistopfen verschlossen; dafür wird sie durch einen seitlichen Ansatz mittels eines Gummischlauches mit einem T-Stück verbunden, das einerseits mit einem Manometer, andererseits mit einem verschiebbaren Niveaugefäß in Verbindung steht. Durch dieses kann Volumen und Druck der untersuchten Dampfmenge in ziemlich weitem Bereiche verändert werden, wobei der Druck am Manometer abgelesen wird. Diese Methode wurde von Ramsay und Steele in den Einzelheiten so ausgearbeitet, daß sie auch Resultate von größerer Genauigkeit ergibt, als die Hofmannsche in ihrer gewöhnlichen Form.

Sie wurde daher, wie schon erwähnt, ursprünglich gewählt. Da jedoch bei unseren Versuchen die Bedingung neu hinzukam, daß auch die Glasoberfläche, die von der verdampften Substanz berührt wurde, gemessen und erheblich variiert werden sollte, mußte auch dieses Verfahren im einzelnen völlig umgestaltet werden. Es ließ sich nicht vermeiden, daß Apparatur und Versuchsverfahren einigermaßen kompliziert wurden. Dafür

ergab sich der Vorteil, daß der Apparat, sowie er einmal aufgestellt war, nicht wieder für jeden einzelnen Versuch vollständig auseinandergenommen werden mußte, wie es bei Ramsay und Steele geschah, und daß ferner die einzelnen Versuche bei verhältnismäßig kurzer Dauer größeres Zahlenmaterial ergaben. Im folgenden sei die Apparatur in ihrer endgültigen Form, die sie erst nach zahlreichen Abänderungen annahm, an Hand der Zeichnung beschrieben.

Der besseren Übersicht halber soll zunächst eine ganz kurze schematische Darstellung gegeben werden, ehe auf die Einzelheiten der Beschreibung eingegangen wird. Die Meßröhre R in Fig. 1[1]) war an ihrem unteren Ende mittels des durchbohrten Gummistopfens St_2, durch den das Thermometer T_1 gesteckt war, verschlossen. Sie hatte zwei seitliche Ansätze O_1 und O_2. Während an O_1 die sogenannte Zerbrechungsvorrichtung Z gekittet war, wurde O_2 mittels eines Gummischlauches mit dem T-Stück verbunden, das einerseits zu einer Luftpumpe, andererseits zu einem zweiten T-Stück führte, durch welches die Verbindung mit dem Niveaugefäß N und dem Manometer M hergestellt wurde. Über die Meßröhre war die lange Glasröhre geschoben, die durch den Gummistopfen St_1 festgehalten wurde und als Siedemantel diente. An ihrem unteren Ende führte der seitliche Ansatz O_6 zu einem Siedegefäße, während das obere Ende mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden konnte, wobei ein Druckregulator eingeschaltet wurde.

Die Meßröhre R war eine oben zugeschmolzene Röhre aus Thüringer Glas, die etwa 75 cm lang war und 1,8 cm lichten Durchmesser hatte. Sie war mit einer Teilung versehen; diese begann erst 8 cm unterhalb des oberen Endes, da in den oberen Teil der Röhre bei den meisten Versuchen, wie später ausgeführt werden soll, Glaswolle Gl eingebracht war, und reichte 55 cm nach abwärts bis zu der Stelle, wo der Gummistopfen saß. Je zwei große Teilstriche waren 0,4 cm voneinander ent-

[1]) Auch alle späteren Angaben beziehen sich auf Fig, 1, wenn nicht ausdrücklich eine andere Figur genannt wird.

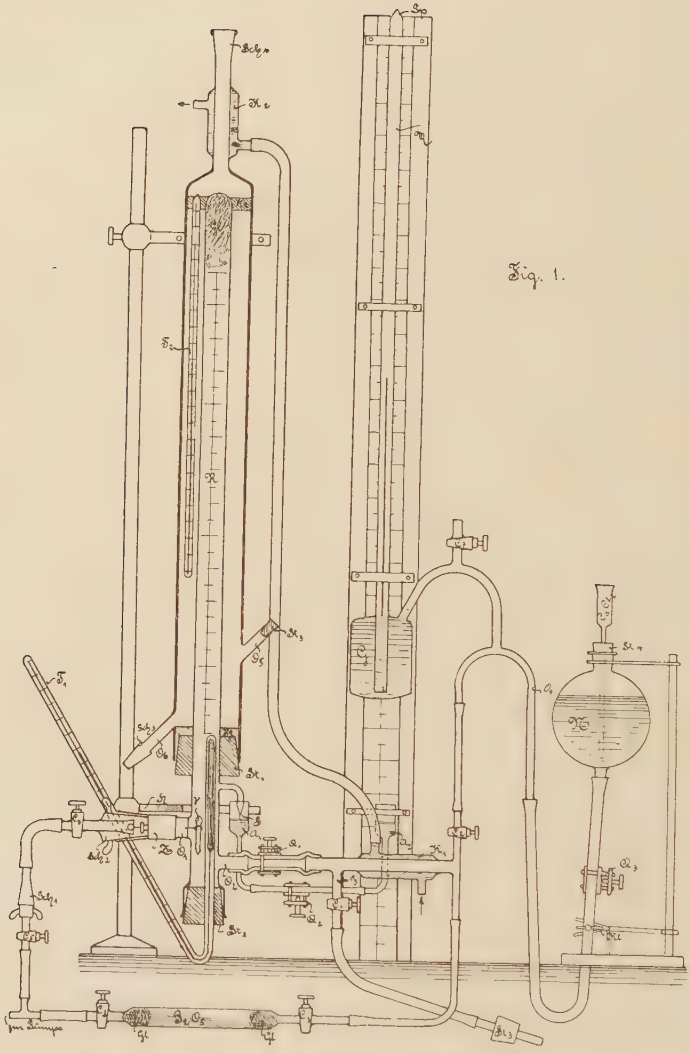


Fig. 1.

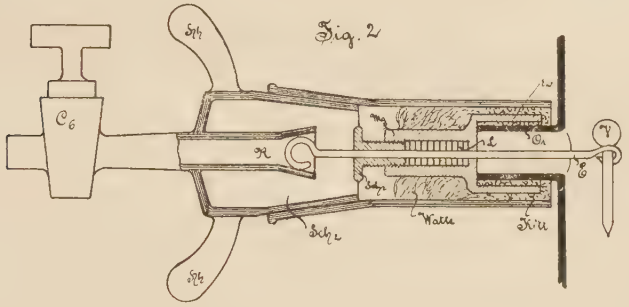
fernt, sodaß ihrem Abstande der Rauminhalt von ungefähr einem cbcm entsprach. Dieser Abstand war noch in fünf Teile geteilt. Da es darauf ankam, daß der Gummistopfen St_1 sehr fest an der Glasröhre saß und den Siedemantel luftdicht abschloß, war die innere Höhlung nicht gebohrt, sondern der Stopfen von vornherein in eine passende Form gegossen worden. Unter den Stopfen war die eiserne an seinem sehr stabilen Stativ befestigte Gabe H geschoben, die in erster Linie die Meßröhre zu tragen hatte. In dem von der Gabel freigelassenen Teile der Glasröhre war an diese gleich unterhalb des Gummistopfens ein ungefähr $1^1/_2$ cm langes wagerechtes Glasstäbchen angeschmolzen, dessen Ende rechtwinklig nach abwärts gebogen war und eine kleine Höhlung besaß. In diese Höhlung war die eiserne Spitze S mit Hilfe eines Schellackkittes befestigt. Da der Abstand dieser Spitze von dem untersten Teilstrich der Meßröhre sich nicht ändern durfte, verdiente eine eiserne Spitze vor einer eingeschmolzenen aus Platin, wie sie ursprünglich angewandt war, den Vorzug, da sie sich nicht verbiegen, sondern höchstens abbrechen konnte, was sofort bemerkt worden wäre. Unterhalb des Gummistopfens war die kurze Glasröhre O_1 angesetzt und gegenüber dieser, aber weiter unterhalb, die andere O_2. An erstere war die Zerbrechungsvorrichtung Z gekittet, über letztere war der Gummischlauch geschoben, der zur Pumpe und zum Manometer führte. An ihrem unteren Ende war die Meßröhre konisch aufgetrieben. Sie wurde hier durch den Gummistopfen St_2 verschlossen, der durchbohrt und durch den das Thermometer T_1 gesteckt war. Dieses Thermometer, auf dessen Zweck erst später näher eingegangen werden soll, sei gleich hier beschrieben. Es hatte die aus der Figur ersichtliche schiefwinklig gebogene Gestalt, wie sie von Ramsay und Steele angegeben ist. Die Kugel war gerade so lang, als der Abstand vom oberen Ende des Gummistopfens St_1 bis zum seitlichen Ansatz O_2 betrug. Der nach aufwärts gebogene Teil war mit der Skala versehen, die bis 100 Grad reichte und noch $^1/_5$ Grad genau angab. Es war auch beim Versuchsverfahren nötig, daß der in der Meßröhre befindliche Teil nahe

an der der Zerbrechungsvorrichtung gegenüberliegenden Wand lag. Deshalb war der Gummistopfen, der das Thermometer trug, nicht in der Mitte, sondern seitlich durchbohrt, was durch die Erweiterung des unteren Endes der Meßröhre und den entsprechend vergrößerten Querschnitt des Stopfens ermöglicht wurde. Da der Stopfen, wenn die Röhre während des Versuches größtenteils mit Quecksilber gefüllt war, eine sehr große Last zu tragen hatte, so ruhte er auf einem Korke, der wegen des Thermometers passend eingeschnitten war. Dieser Kork lag in einem Blechtopfe, der von einem an dem erwähnten Stativ befestigten Ringe gehalten wurde. Es hatte die größten Schwierigkeiten verursacht, gerade diese Verschlußstelle der Meßröhre luftdicht zu halten, da dies im Anfange nicht gelingen wollte. Namentlich versagte eine Dichtung mit Quecksilber vollkommen.[1])

Ebenso erwiesen sich Klebwachs, Marineleim und zahlreiche andere Kitte als unbrauchbar. Am besten bewährte sich ein Kitt, der aus gleichen Teilen von Bienenwachs und Kolophonium bestand. Beide Stoffe wurden verschmolzen und in den früher erwähnten Blechtopf gegossen. Es mag als merkwürdige Tatsache verzeichnet sein, daß die Dichtung erst nach dem voll-

[1]) Es sei hier bemerkt, daß sich im Laufe dieser Arbeit auch bei Versuchen, die nicht weiter angeführt werden, zeigte, daß auch die vielfach angewandte Dichtung von Glasschliffen mittels Quecksilber nicht empfehlenswert ist. Es zeigte sich nämlich, daß bei einer derartigen Dichtung nur dann ein vollkommenes Vakuum erreicht und erhalten werden konnte, wenn der betreffende Schliff gut gearbeitet war und auch ohne Quecksilber vollkommen dicht hielt. War dies nicht der Fall, so wurde auch durch Anwendung von Quecksilber keine Verbesserung erreicht. Es dürfte dies davon herrühren, daß sich das Quecksilber zu wenig an das Glas anlegt. In der Tat wurden auch mit einem dickflüssigen, sehr stark schmierigen Amalgam bedeutend bessere Resultate erzielt als mit reinem Quecksilber. Ebenso zeigte sich auch, falls das erwähnte Blechgefäß mit Quecksilber gefüllt und Wasser darüber geschichtet wurde, daß dieses stets zwischen Quecksilber und Glas und sogar zwischen Glas und dem verschließenden Gummistopfen in den Innenraum eindrang und hier eine Schicht über dem Gummistopfen bildete. Es rührt dies von der starken Adhäsion des Wassers am Glase her.

ständigen Erstarren des Kittes befriedigte, während stets Luft durch den Kitt in die Meßröhre eindrang, so lange die Masse noch halb flüssig war. Da nach Beendigung des Versuches die Meßröhre unten geöffnet wurde, mußte der Kitt wieder entfernt werden. Dies geschah in einfacher Weise. Ehe nämlich die Meßröhre mit dem Gummistopfen verschlossen wurde, war über ihr unteres Ende eine kurze Spirale aus Nickeldraht geschoben worden, dessen Enden aus dem Kitt herausragten und zwei Klemmschrauben trugen, die mit einer Zehnvoltleitung verbunden werden konnten. Durch Einschalten des elektrischen Stromes wurde die Spirale erwärmt und brachte in kurzer Zeit



den Kitt zum vollständigen Schmelzen. Bei den späteren Versuchen zeigte sich aber, daß es nicht nötig war, ein Dichtungsmittel anzuwenden, wenn statt eines Stopfens aus gewöhnlichem grauen Gummi einer genommen wurde, der aus reinstem roten Paragummi angefertigt war. In diesem Falle wurde eine vollkommene Dichtung bloß durch festes Eindrehen des Stopfens in die Röhre erzielt, sodaß jedes weitere Dichtungsmittel das Versuchsverfahren nur unnötig kompliziert hätte.

Im folgenden sei die Zerbrechungsvorrichtung Z beschrieben, die an die Glasröhre O_1 gekittet war. Sie war nötig, um das Versuchsgefäß, in welchem die zu untersuchende Substanzmenge eingeschlossen war, während des Evakuierens der Meßröhre bei O_1 festzuhalten und im weiteren Verlaufe des Versuches zu zerbrechen, sodaß sein Inhalt in die Meßröhre

verdampfen konnte.[1]) Sie war aus Messing gearbeitet und hatte im Innern eine Bohrung von 6 mm Durchmesser. *Ew* ist eine Erweiterung, mit der sie an die Glasröhre angekittet war, in dem der Zwischenraum mit Bleiglätte und Glyzerin ausgegossen wurde. *E* war ein $1^1{}_2$ mm starker Eisendraht. Das Ende, welches ins Innere der Meßröhre reichte, war zu einer Öse gebogen, sodaß das Versuchsgefäßchen, wie später beschrieben wird, festgehalten wurde, wenn die Öse wagrecht stand. Das andere Ende war hakenförmig gebogen. Eine sehr gute Dichtung dieses Eisendrahtes wurde dadurch bewirkt, daß er in der inneren Rinne eine Schicht von Lederscheibchen *L* durchsetzte, welche mit Hilfe der Schraube *Schr* sehr stark zusammengepreßt wurden. Diese Dichtung würde, namentlich solange die Lederscheibchen neu sind, bereits für manche Zwecke ausreichen, da sie gestattet, ein Vakuum von $^1/_{100}$ mm zu erreichen. Hier kam es aber darauf an, dieses Vakuum für lange Zeit zu erhalten. Deshalb war über den Messingteil mittels Bleiglätte und Glyzerin der Schliff Sch_2 gekittet. In dessen Konus war ähnlich wie bei den Apparaten für Vakuumdestillation eine Glasröhre eingesetzt, die an ihrem freien Ende einen zusammengedrückten elliptischen Querschnitt hatte und so lang war, daß das hakenförmige Ende des Drahtes vollkommen von ihr erfaßt wurde. (Vergl. Fig. 1.) Durch einen Gummischlauch wurde die Verbindung mit einem Schliff Sch_1 hergestellt, der, wenn der Hahn C_5 offen stand, zur Luftpumpe führte, mittels welcher die Meßröhre evakuiert wurde. Durch diese Vorrichtung wurde folgendes erreicht. 1. Es wurde eine vollkommene Dichtung erzielt, da an beiden Enden des Drahtes das gleiche Vakuum erzeugt wurde, also nicht Luft längs des Eisendrahtes in die Meßröhre eindringen konnte. Es konnte also das Vakuum in der Meßröhre beliebig lange erhalten werden. 2. Der Eisendraht konnte mit Hilfe des inneren Konus von Sch_2, der die beiden Handhaben *Hh* hatte, leicht gedreht werden und so, wenn nötig, das Versuchsgefäßchen durch Anpressen an die Glaswandung zerbrechen.

[1]) Die Zerbrechungsvorrichtung ist in Fig. 2 in verkleinertem Maßstabe im Längsschnitte gezeichnet.

3. Es konnte bei C_5 geschlossen und der Schlauch mit den beiden Schliffen Sch_1 und Sch_2 leicht entfernt werden, sobald die Dichtung der Meßröhre nicht mehr nötig war, wodurch die Gefahr des Abbrechens der ganzen Vorrichtung vermindert wurde. Es sei noch erwähnt, daß der Zwischenraum zwischen Draht und der Glasröhre O_1 mit Glaswolle — die in Fig. 2 nicht angegeben ist — ausgefüllt war, da sonst Bruchteile des Versuchsgefäßes im Verlaufe des Versuches hineingerieten und schwierig zu entfernen waren. Auch war durch Einlegen von Watte Sorge getragen, daß nur ein $1^1/_2$ cm breiter Streifen des Schliffes Sch_2 angekittet war, damit er bei Abbrechen der ganzen Zerbrechungsvorrichtung leicht von dem Messingteil abgesprengt und wieder verwendet werden konnte.

Wie schon erwähnt, führte der seitliche Ansatz O_2 zu einem T-Stück, das einerseits an die Luftpumpe, andererseits an ein Manometer anschloß. Die Verbindung wurde durch ein kurzes Stück dicken Gummischlauches hergestellt, der durch den Schraubenquetschhahn Q_1 zusammengepreßt werden konnte. Das durch eine Klammer gehaltene T-Stück hatte den nach abwärts gerichteten Ansatz O_3. C_1 war ein Kapillarhahn, über dessen Ende ein Gummischlauch gezogen war, der die Verbindung mit dem Stopfen einer Saugflasche herstellte. Durch den Kühler K_1 wurde gesorgt, daß das Quecksilber, bevor es zum Manometer floß, wieder auf Zimmertemperatur gebracht wurde. Die Phosphorpentoxydröhre war 40 cm lang und es wurde immer beachtet, daß sie nur locker mit P_2O_5 gefüllt war und sich dieses gleichmäßig verteilte. An beiden Enden der Röhre befand sich ein wenig Glaswolle *Gl.* Die P_2O_5-Röhre mußte wiederholt erneuert werden. Ein Gummischlauch verband das andere Ende dieser Röhre mit dem Rezipienten einer Gaedeschen Rotationspumpe,[1]) die sich für das rasche Evakuieren eines verhältnismäßig großen Raumes sehr gut bewährte. In ihr wird bekanntlich ein Vorvakuum mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe erzeugt. Es wurde eine aus Metall angefertigte Wasserstrahlpumpe verwendet; auch empfahl es sich,

[1]) Physikal. Zeitschrift VIII, pag. 852 und VI, pag. 758.

zwischen diese und die Gaedepumpe eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche einzuschalten.

Das andere Ende des T-Stückes, welches durch den Glashahn C_2 verschlossen werden konnte, führte zum Manometer und Niveaugefäß. Es sei gleich das Manometer M beschrieben. Bei seiner Konstruktion mußte berücksichtigt werden, daß durch das Heben und Senken des Niveaugefäßes, wie es beim Versuche nötig war, leicht Luft und Feuchtigkeit in das Vakuum dringen und so das Manometer unbrauchbar machen konnte. Um erstere rechtzeitig zu entfernen, war an der höchsten Stelle bei C_7 ein Kapillarhahn angebracht. Durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes konnte die angesammelte Luft ausgetrieben werden, sobald dieser Hahn geöffnet wurde. Es zeigte sich, daß diese Maßregel allein nicht genügte, um im Manometer das Vakuum zu erhalten. Es wurde daher zunächst ein Manometer angewendet, das wie bei Ostwald-Luther[1]) angegeben, oben nicht zugeschmolzen war, sondern in eine zunächst S-förmig, dann nach abwärts gebogene Kapillare endigte, welches also leicht ausgepumpt werden konnte. Auch bei dieser Konstruktion wurde nur die Luft, aber nicht die angesammelte Feuchtigkeit entfernt. Es wurde daher schließlich ein Manometer verwendet, wie es hier gezeichnet ist. Eine etwa 1 m lange Manometerröhre war in das Glasgefäß G eingesetzt, sodaß sie beinahe den Boden berührte. Das Glasgefäß war so groß gewählt, daß es, ganz mit Quecksilber gefüllt, mehr Quecksilber enthielt, als die Manometerröhre aufnehmen konnte. Es wurde dadurch erreicht, daß beim Heben des Niveaugefäßes nur Quecksilber in die Manometerröhre stieg, welches sich zuvor im Glasgefäß befunden hatte und nicht durch Vorbeifließen an den verschiedenen Schläuchen und Röhren des Apparates irgendwie verunreinigt war, auch wenn zuvor das Quecksilber im Manometer den tiefsten Stand eingenommen hatte. In der Tat bewährte sich dieses Manometer sehr gut; bloß das Füllen mit Quecksilber machte einige Schwierigkeiten, da natürlich das in das Glasgefäß eingeschlossene Stück der

[1]) 2. Aufl., pag. 120.

Manometerröhre nicht ausgekocht werden konnte. Sie wurde daher auf folgende Weise mit Quecksilber gefüllt. Der Hahn C_2 wurde geschlossen und das Glasgefäß vom Niveaugefäß aus mit völlig gereinigtem und getrocknetem Quecksilber gefüllt. Dann wurde an das obere Ende *Sp* eine Glasröhre angesetzt, die zu einer Quecksilbertropfpumpe führte, mit welcher ein Vakuum von etwa $^1/_{1000}$ mm erzielt werden konnte. Da nunmehr der Gummischlauch, der zum Niveaugefäß führte, mittels des Quetschhahnes Q_3 abgesperrt und ebenso der Kapillarhahn C_7 geschlossen wurde, blieb beim nun folgenden Evakuieren das Quecksilber ruhig stehen. Während des Evakuierens wurde die Manometerröhre andauernd mit einer kleinen Gasflamme stark erhitzt. Dann wurde ein wenig die Zufuhr zum Niveaugefäß geöffnet, sodaß Quecksilber in die Manometerröhre aufsteigen konnte. Es wurde schwach erwärmt und mit Hilfe des Niveaugefäßes wieder so tief als möglich gesenkt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine Luftblasen mehr längs der inneren Röhrenwand aufstiegen. Dann wurde das Quecksilber unter ständigem Erwärmen bis fast ans Ende der Manometerröhre getrieben und so stark erhitzt, daß es über die Stelle *Sp* destillierte, welche zugeschmolzen werden sollte, und schließlich die Manometerröhre mit der Gebläseflamme zugeschmolzen. Es konnte daher der obere Raum nur mehr Quecksilberdampf enthalten; er war also vollständig evakuiert.

Das Bodengefäß des Manometers stand auf einer Asbestunterlage, die auf einem Querbrette des hölzernen Stativs ruhte. Die Röhre wurde durch Messingbänder festgehalten. Hinter dem Manometer war eine Spiegelskala, die mit einer Millimeterteilung versehen war, angebracht. Die Glasröhre O_4, die, um ein Abbrechen zu vermeiden, in einem am Fuße des Stativs angeleimten Korke ruhte, war mittels eines 1 m langen Gummischlauches mit dem Niveaugefäß, einer Glasbirne von ungefähr 500 ccm Inhalt, verbunden. Das Niveaugefäß ruhte in einem Eisenringe, der an einem Stativ befestigt und in vertikaler Richtung verstellbar war. Der Gummischlauch ging durch eine Klammer *Kl* und den Quetschhahn Q_3. Letzterer

diente für die grobe, ersterer für die folgende feinere Einstellung der Quecksilbersäule in Meßröhre und Manometer. Das mit Chlorcalcium angefüllte Röhrchen, welches in dem durchbohrten Gummistopfen St_4 steckte, sollte die Feuchtigkeit von der Oberfläche des Quecksilbers fernhalten.

Die ebenbeschriebenen Teile des Apparates hielten vollkommen dicht, sodaß es gelang, die ganze Apparatur auf mindestens $^1/_{100}$ mm zu evakuieren. Zur Prüfung des erreichten Vakuums war anfangs zwischen Luftpumpe uud die P_2O_5-Röhre ein Glasröhrchen eingeschaltet worden, in welches zwei gegenüberstehende Elektroden eingeschmolzen waren, die mit der sekundären Spule eines Induktoriums verbunden wurden. Es gelang, nach ca. 100 Umdrehungen an der Gaedepumpe, bis zu einem Stadium zu evakuieren, bei dem Kathodenstrahlen eben auftraten. Dieses Vakuum blieb sogar beim Ausschalten der Pumpe einige Zeit bestehen. Dieses Resultat wurde nur dadurch erreicht, daß nur sehr gute Hähne und vor allem Gummischläuche von bester Qualität verwendet wurden. Namentlich letzterer ist sehr wichtig, da sich anfangs große Schwierigkeiten daraus ergaben, daß der gewöhnliche, im Laboratorium gebräuchliche Vakuumschlauch genommen wurde. Es gelang nicht, diesen etwa durch Drahtligaturen, Klebwachs usw. zu dichten. Der hier verwendete Schlauch war 0,4 mm stark und aus reinem roten Paragummi hergestellt. Bei diesem genügte es, ein ungefähr 2 cm langes Stück über die betreffende Glasröhre, die zweckmäßig mit Schlauchansatz versehen war, zu ziehen, um ohne weiteres eine ausgezeichnete Dichtung zu erreichen. Es muß auch beachtet werden, daß Glashähne stets fest eingedreht werden müssen, damit sie vollkommen luftdicht schließen.

Die beiden Niveaugefäße Q_1 und Q_2 waren durch einen Gummischlauch miteinander verbunden; während Q_1 durch eine Klammer in unveränderlicher Lage festgehalten wurde, war Q_2 über der Glasskala vertikal verschiebbar angebracht. Es wurde eine geeignete Menge Quecksilber eingefüllt und durch Verschieben und erforderlichen Falles durch leichtes Zusammen-

drücken des Gummischlauches bewirkt, daß die Eisenspitze S den Meniskus in A_1 eben berührte. Da der Abstand dieser Spitze vom untersten Teilstriche der Meßröhre und somit auch von jedem anderen Teilstriche, bis zu welchem die Quecksilbersäule reichte, bekannt war, der Abstand des Meniskus in A_2 von dem betreffenden Meniskus des Quecksilbers im Manometer an der Skala direkt abgelesen werden konnte, war der vertikale Abstand der Quecksilberoberflächen in Meßröhre und Manometer, somit der Druck, unter dem der Dampf in der Meßröhre stand, leicht zu ermitteln. Um die Ablesung zu erleichtern, hatte das Gefäß A_2 eine flache Form. Dem Gefäße A_1 wurde der gleiche Querschnitt gegeben, um eine Meniskuskorrektion zu ersparen.

Es bleibt noch die Beschreibung des Siedemantels übrig; dieser war eine Glasröhre von ungefähr 6 cm Durchmesser. Der untere Ansatz O_6 endigte in einen Schliff, dessen Konus an das Siedegefäß, einen Kolben von 250 ccm Inhalt, angesetzt war. (Vergl. Fig. 3 und Fig. 1.) Durch den seitlichen Ansatz O_5, der mittels eines Gummistopfens St_3 verschlossen war, wurde Quecksilber Hg eingefüllt, welches den Stopfen St_1 vor dem Dampfe des siedenden Benzols, Toluols usw. schützen sollte; doch wurde der Gummistopfen St_1 mit der Zeit auch vom Quecksilber selbst beschädigt und mußte dann erneuert werden. Der Kork Kr diente dazu, der Meßröhre im Siedemantel einen festen Halt zu geben. Er war zackenförmig ausgeschnitten, sodaß die Dämpfe im Siedemantel ungehemmt in den oberen Teil strömen konnten. Am Korke war auch ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer T_2 befestigt, an welchem die Temperatur im Siedemantel abgelesen wurde. Da durch Vergleichsversuche mit zwei geeichten Thermometern gefunden war, daß bei genügend starkem Dampfstrom an allen Stellen des Siedemantels gleiche Temperatur herrschte, war es gleichgültig, wo das Thermometer hing. Um einer gleichmäßigen Temperaturverteilung vollkommen sicher zu sein, war der Siedemantel etwa 20 cm länger als die Meßröhre. Oben endigte er in eine Glasröhre, an die ein Schliff Sch_4 angesetzt war.

Über die Glasröhre war ein kleiner Kühler K_2 geschoben, der ein Abdestillieren der Siedeflüssigkeit bei den niederen Siedetemperaturen verhinderte. Dieser Kühler war an den früher erwähnten angeschlossen. Das Siedegefäß wurde elektrisch geheizt. Diese Art der Heizung hat vor jeder anderen den Vorzug, daß sie ein ruhiges, gleichmäßiges Sieden bewirkt.

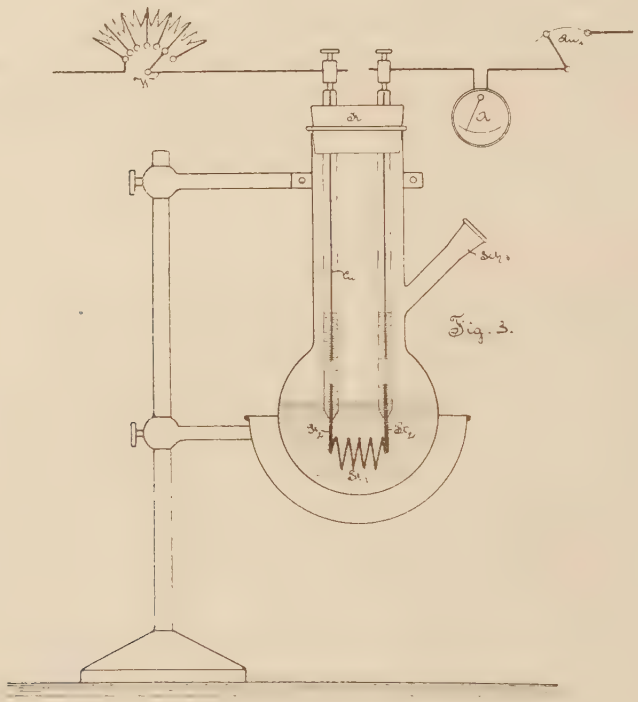


Fig. 3.

Hier kam noch hinzu, daß es sich um das Sieden von Flüssigkeiten wie Benzol und Toluol handelte, bei denen infolge ihrer Feuergefährlichkeit das Sieden über offener Flamme bedenklich war, da bei einem Springen des Siedekolbens der Apparat großen Schaden erlitten hätte.

Die elektrische Heizvorrichtung (vergl. Fig. 3) bestand im wesentlichen aus dem dünnen Platindraht Pt_1, der etwa 10 cm lang und zu einer Spirale gewunden war und einen Widerstand

von einem Ohm hatte. Er war an zwei dicke Platinstifte Pt_2 angeschweißt, die in Glasröhren mittels Schmelzglas eingeschmolzen waren. Die Glasröhren, die durch den gut verschließenden Kork K dicht hindurchgingen, waren hinreichend mit Quecksilber gefüllt; in dieses tauchten starke Kupferdrähte, die mittels zweier Klemmschrauben mit den Stromzuführungsdrähten verbunden waren. Als Stromquelle wurde eine 110 Voltleitung benutzt. Zwei Kurbelwiderstandskästen W von je 10 Ohm Widerstand und ein Ampèremeter waren in den Stromkreis eingeschaltet. Sollten niedere Temperaturen, wie die des siedenden Äthers und des Benzols bei stark vermindertem Druck usw. erzielt werden, genügten schwache Stromstärken bis zu 10 Ampère. Um aber auch Toluol bei Atmosphärendruck, also bei etwa 109°, zum Sieden zu bringen, mußte die Stromstärke bis 15 Ampère ansteigen, wobei sich der Platindraht sehr stark erhitzte und lebhafte Dampfbildung hervorrief. Es wurden z. B. bei Toluol vom Einschalten des Stromes bis zu dem Zeitpunkte, wo die Kondensationsgrenze des siedenden Dampfes innerhalb der gekühlten Glasröhre lag, etwa 5 Minuten benötigt. Auf diese Weise konnten auch höhersiedende Flüssigkeiten, wie Xylol, leicht zu sehr lebhaftem Sieden gebracht werden. Die Stromstärke wurde so hoch gehalten, daß die Kondensationsgrenze etwa in der Mitte des gekühlten Teiles K_2 lag. Die Siedetemperatur war bei den benutzten Flüssigkeiten überaus konstant, da sie sich in einer Stunde kaum $^1/_{10}$ Grad änderte; auch beim Toluol, das sich während des Siedens leicht dunkel färbte, während bei Benzol überhaupt keine Zersetzung beobachtet wurde. Des äußeren Wärmeschutzes wegen stand das Siedekölbchen in einem Blechtrichter, der im Innern mit Asbest gefüttert war. Die freien Teile, namentlich der seitliche Ansatz, der zum Siedemantel führte, waren gut mit Watte umwickelt.

Durch Abnehmen des Siedegefäßes und Auswechseln der Siedeflüssigkeit konnte während des Versuches die Temperatur im Siedemantel variiert werden. Noch bequemer konnte eine Änderung dieser Temperatur durch eine Verminderung des

Druckes im Siedemantel erreicht werden. Deshalb war das obere Ende mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Da bekanntlich ein auf diese Weise erzeugter Minderdruck infolge der wechselnden Druckverhältnisse in der Wasserleitung starken Schwankungen unterworfen ist, mußte ein Druckregulator eingeschaltet werden. Zunächst wurden solche angewandt, die nach dem Prinzip einer Mariotteschen Flasche konstruiert waren. Mit diesen können gute Resultate erzielt werden, wenn sehr große Quecksilbermengen (mehrere Kilogramm) zur Verfügung stehen.[1]) Mit weitaus kleineren Quecksilbermengen reicht man bei elektrisch betriebenen Regulatoren aus. Ein solcher wurde darum auch hier verwendet.

Dieser Regulator (vergl. Fig. 4) bestand aus dem mit Quecksilber gefüllten Manometer M, in welches unten der Platinkontakt Ct_1 eingesetzt war, der durch eine Klemmschraube mit dem Zuleitungsdraht einer aus zwei Akkumulatoren bestehenden Stromquelle verbunden war. In dem offenen Schenkel des Manometers war eine Glasröhre eingeführt, in welche der andere Platinkontakt Ct_2 eingesetzt war, der mit Hilfe von Quecksilber mit dem anderen Zuleitungsdrahte in Verbindung stand. Letzterer führte zur Umwickelung eines Elektromagneten Em. A_2 war ein Stromschlüssel. War der Strom geschlossen, so wurde ein eiserner Anker Ak, der mit einer Gummidichtung versehen war, vom Elektromagneten angezogen und an eine offene Kapillare Cr gepreßt, sodaß sie verschlossen wurde. Wurde der Strom unterbrochen, so wurde der Anker durch Federkraft bis zum Anschlag Ag in die Höhe gerissen, sodaß Luft durch die Kapillare eintreten konnte.

Der Regulator funktionierte also in folgender Weise: Die Glasröhre wurde in Gummistopfen St_5, der Einschnitte besaß, damit im offenen Schenkel immer Atmosphärendruck herrschte, soweit verschoben, daß die Platinspitze Ct_2 etwa bei dem Striche stand, der, wie aus früheren Versuchen bekannt, direkt die gewünschte Siedetemperatur, z. B. von Benzol bei 60°, angab. Zunächst wurde die Kapillare durch den Hahn C_3 ge-

[1]) Vergl. Journal Physical Chemistry **10**, pag. 107, R. Stevenson.

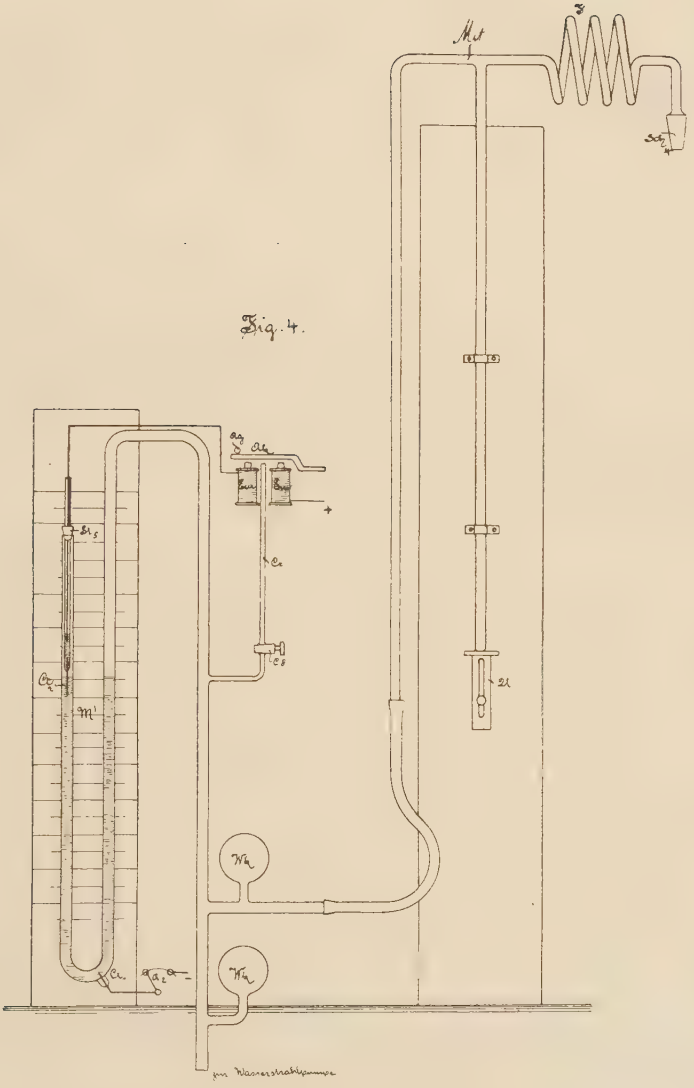


Fig. 4.

schlossen und evakuiert, bis das Quecksilber etwas unterhalb der Platinspitze Ct_2 stand. Dann wurde C_8 geöffnet und der Stromschlüssel geschlossen und der hier nicht gezeichnete Gummischlauch, der die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe herstellte, mittels eines Quetschhahnes so zusammengepreßt, daß das Quecksilber im offenen Schenkel langsam zu steigen begann. Erreichte es die Platinspitze, so wurde der Strom geschlossen, wodurch der Anker *Ak* an die Kapillare gepreßt wurde, sodaß das Quecksilber im offenen Schenkel wieder zu sinken begann, bis wieder der Kontakt bei Ct_2 unterbrochen wurde. Es wurde also ein regelmäßiges Schwanken des Quecksilbers bei Ct_2 erreicht, sodaß die Temperatur des Thermometers im Siedemantel auf 0,2° konstant blieb. Zur Verkleinerung des Öffnungsfunkens war über den Meniskus Paraffinöl geschichtet. Vor und hinter dem Regulator waren zwei große Flaschen *Wk* als Windkessel geschaltet, welche die Druckschwankungen etwas verminderten.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, stand der Regulator mit dem Siedemantel und Siedegefäß durch einen Gummischlauch und das Mittelstück *Mst* in Verbindung. Dieses war durch eine vertikale Stange an einem hölzernen Stativ horizontal drehbar und vertikal verschiebbar befestigt, sodaß der Konus Sch_4 leicht in den zugehörigen Schliff des Siedemantels eingesetzt und so eine luftdichte Verbindung hergestellt werden konnte. Ebenso leicht war es möglich, den Konus durch Herausdrehen und Heben wieder zu entfernen. *F* war eine Kundtsche Glasfeder, die dem Konus Sch_4 einigen Spielraum gewährte und dadurch ein Abbrechen verhinderte.

Es konnte also durch Druckerniedrigung sehr leicht zu einer niedrigeren Temperatur übergegangen werden. Es empfahl sich jedoch nicht, Drucke unter $^1/_2$ Atmosphäre anzuwenden, da stark verdünnte Dämpfe die Meßröhre zu langsam erhitzten. Die erforderliche Temperatur wurde dann dadurch erreicht, daß ein anderes Siedemittel genommen wurde.

Beim Kalibrieren des Apparates, sowie bei den Versuchen mit Äther, war es auch nötig, den Siedemantel mit Wasser zu

füllen, da eine konstante Temperatur von 18° erreicht werden sollte. Dies geschah in einfacher Weise derart, daß das Siedegefäß bei Sch_3 abgenommen und der seitliche Ansatz O_6 des Siedemantels mittels eines Stopfens fest verschlossen wurde. An dem Ansatz O_5 wurde ein langer Gummischlauch angebracht, der mit einem Quetschhahn versehen war und mit dem anderen Ende in ein mit Wasser von 18° gefülltes Gefäß tauchte. Mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe wurde nun das Wasser angesogen, bis es die erforderliche Höhe im Siedemantel erreichte. Dann wurde der Gummischlauch abgequetscht und im Siedemantel durch Herausheben des Konus von Sch_4 wieder Atmosphärendruck hergestellt. Nach Beendigung des betreffenden Versuches wurde durch Herausziehen des Stopfens O_6 das Wasser wieder in ein Gefäß abgelassen.

Fig. 5.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß das Quecksilber, welches in den Apparat gefüllt wurde, im bekannten Ostwaldschen Tropfapparate gereinigt worden war. Damit größere Mengen von mehreren Kilogrammen in wenigen Minuten gereinigt werden konnten, wurde dieser Apparat etwas größer als gewöhnlich dimensioniert. Der verwendete Trichter hatte die beistehend gezeichnete Form, Fig. 5, damit viel Quecksilber auf einmal aufgenommen werden und einigen Druck auf das über das andere Ende gespannte Leder ausüben konnte. Dieser Druck allein genügte jedoch nicht, das Quecksilber durch das Leder zu pressen, weshalb in dieses mittels einer Nadel zahlreiche feine Löcher gestochen wurden. Das Leder durfte jedoch nicht in die salpetersäurehaltige Flüssigkeit des Apparates eintauchen, da es sonst zerstört wurde. Das aus dem Apparate fließende Quecksilber wurde gleich verwendet; nur für die Füllung des Manometers wurde es besonders getrocknet, indem es in einem Kölbchen im Vakuum auf 80° erhitzt wurde. Eine Vakuumdestillation des Quecksilbers war bei den vorliegenden Versuchen unnötig, da es nur darauf ankam, daß das Quecksilber trocken war und keine Verunreinigungen enthielt, die den Meniskus veränderten.

Endlich seien noch die Versuchsgefäßchen V beschrieben, welche die zu untersuchende Substanz enthielten. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, bestanden sie aus einer dünnen, beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre, deren eines Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen war. Die Vorrichtung, die in Fig. 6 in

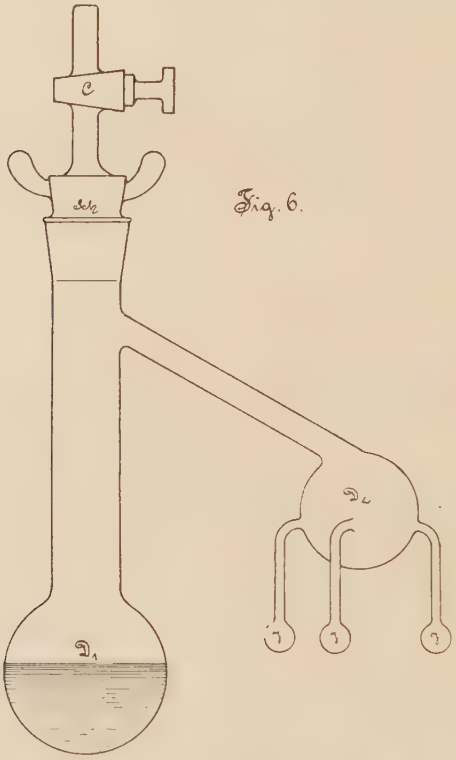


Fig. 6.

natürlicher Größe gezeichnet ist, diente dazu, die Versuchssubstanz in diese Gefäßchen zu bringen, ohne daß sie durch den Wasserdampf der Luft wieder verunreinigt wurde. Das Kölbchen D_1 hatte einen seitlichen Ansatz, der zu einer kleinen Kugel D_2 aufgeblasen war, an welche die Versuchsgefäßchen V angesetzt waren. Zunächst wurde etwas Phosphorpentoxyd in den Apparat eingeführt, der Schliff *Sch* eingesetzt, der Apparat

mittels einer kleinen Flamme erhitzt und mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Sodann wurde der Hahn C geschlossen und das Kölbchen zur völligen Trocknung $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Dann wurde wieder der Hahn geöffnet, der Schliff abgenommen und eine geeignete Menge der zu untersuchenden Flüssigkeiten, sowie neuerlich etwas Phosphorpentoxyd in das Kölbchen gebracht. Es wurde wieder evakuiert, wobei D_1 in eine Kältemischung gestellt wurde, damit bei den schon bei Zimmertemperatur stark verdampfenden Flüssigkeiten ein großer Substanzverlust vermieden würde. Es wurde hierauf der Hahn wieder geschlossen und die Flüssigkeit im Kölbchen bei Zimmertemperatur mehrere Stunden stehen gelassen, bis sie in die Versuchsgefäßchen V abdestilliert wurde. Die Destillation wurde ausgeführt, indem die Versuchsgefäßchen in eine Kältemischung getaucht wurden (sie waren deshalb nach abwärts gebogen), während D_1 mit der Hand ev. mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners erwärmt wurde. Bei Essigsäure und Benzol durfte nur das kugelförmige Ende der Versuchsgefäßchen eingetaucht werden, da sonst die Flüssigkeit in den dünnen Röhrchen erstarrte und die weitere Füllung der Gefäßchen hemmte. Enthielten diese eine genügende Menge von Substanz, so wurden sie an der Biegungstelle mittels einer Stichflamme abgeschmolzen, wobei das Ende zu einem kleinen Knöpfchen verschmolzen wurde. Dabei wurden sie mit einer Pinzette gehalten; bei Äther mußten sie auch während des Abschmelzens in eine Kältemischung tauchen. Nach dem Erkalten wurden sie gewaschen, um sie vom Salze des Kältebades zu reinigen, mit Filtrierpapier getrocknet und waren für den Versuch bereit. Erwähnt sei noch, daß der Inhalt dieser Gefäßchen annähernd nach dem Molargewicht und der Dichte der betreffenden Substanz gewählt wurde. Das Kölbchen wurde mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet, bevor neue Versuchsgefäßchen angesetzt wurden.

Die Kalibrierung.

Bevor der Apparat zusammengesetzt wurde, war zunächst die unveränderliche Distanz Eisenspitze S — unterster Strich der Meßröhre durch wiederholtes Anlegen der Meßröhre an eine Spiegelskala auf 0,1 mm genau ermittelt worden. Bei der Aufstellung des Apparates wurde auf genaue Vertikalstellung geachtet. Dann mußte das Volumen, das den einzelnen Teilstrichen der Meßröhre entsprach, bestimmt und eine Korrektionstabelle angelegt werden, da die Teilung auf der Meßröhre in regelmäßigen Abständen ausgeführt, aber der Durchmesser der Röhre nicht ganz konstant war. Zu diesem Zwecke wurde durch den Stopfen St_2, der die Meßröhre unten verschloß, an Stelle des Thermometers T_1 eine Glasröhre mit Kapillarhahn gesteckt, deren anderes Ende durch einen zweiten Gummistopfen ging, der in den Hals einer Saugflasche paßte. Der Gummistopfen St_2 wurde an die Meßröhre festgebunden, damit er nicht durch die Last der später eingeführten Quecksilbersäule herausgedrückt würde. Alle Hähne bis auf die, welche zur Gaedepumpe führten, wurden geschlossen und mit Hilfe letzterer die Meßröhre völlig evakuiert. Dann wurde der Hahn C_3 geschlossen und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes C_2 bewirkt, daß das Quecksilber aus der Niveaukugel einströmte. Letztere wurde in eine entsprechende Höhe gebracht, daß sich die Meßröhre vollständig mit Quecksilber füllen konnte. War dies erreicht, so wurde der Quetschhahn Q_1 fest zugedreht. Nun wurde eine Saugflasche auf einer Wage auf Zentigramme genau gewogen, an den obenerwähnten Gummistopfen angelegt und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe soweit als möglich evakuiert. Jetzt wurde der unterhalb St_2 befindliche Kapillahrhahn geöffnet, sodaß das

Quecksilber bis zum obersten Teilstrich der Meßröhre in die Saugflasche ausfloß, worauf der Hahn wieder rasch geschlossen wurde. Nun wurde die Saugflasche abgenommen und mit dem ausgeflossenen Quecksilber gewogen, aus dessen Gewicht sich das entsprechende Volumen der Meßröhre ergab. Hierauf wurde durch Öffnen des Quetschhahnes Q_1 die Meßröhre wieder mit Quecksilber aufgefüllt und auf die ebenbeschriebene Weise wieder das Volumen bis zum gleichen Teilstriche ermittelt. Dieses Verfahren wurde etwa 8 mal wiederholt. In gleicher Weise wurde das Volumen Teilstrich 0—10, 10—20 u. s. f. bis zum letzten Teilstriche herab ermittelt. Da einem Volumen von 10 ccm eine Höhe von 4 ccm entsprach, konnte bei einer einzelnen Messung der Fehler höchstens $-2 \times 0{,}1$ mm $= 0{,}5$ % betragen. Der aus der achtmaligen Wiederholung berechnete Mittelwert war dann jedenfalls auf 0,1 % genau bestimmt worden. Demgegenüber konnte der Wägefehler des Quecksilbers vernachlässigt werden.

Da das Quecksilber nur langsam in die Saugflasche floß, so hatte es in der Meßröhre den gleichen Meniskus wie bei den späteren Versuchen, sodaß keine Korrektion angebracht werden mußte. Während dieser Kalibrierung war der Siedemantel in der früherbeschriebenen Weise mit Wasser von 18° gefüllt. Aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten der aus Thüringer Glas bestehenden Röhre konnten die entsprechenden Werte des Volumens für jede andere Temperatur berechnet werden.

Nun konnte auch leicht die Oberfläche, die einem bestimmten Teilstriche entsprach, ermittelt werden. Diese ergab sich zu 2,24 qcm pro 1 ccm Inhalt. Um die Oberfläche bei den verschiedenen Versuchen erheblich zu variieren, mußten bekannte Glasoberflächen in die Meßröhre gebracht werden. Da es nicht möglich war, Glasplättchen von genügend großer Oberfläche herzustellen, wurde Glaswolle angewandt. Diese kann als Bündel vieler dünner Glasstäbchen aufgefaßt werden, deren Querschnitt gegenüber ihrer Mantelfläche zu vernachlässigen ist. Ihre Oberfläche O ist daher gleich $2r\pi h$, wenn

r der Halbmesser, h die Gesamtlänge der Fäden ist. Das Volumen V dieser ist gleich $r^2\pi h$ und kann aus dem Gewichte m der betreffenden Menge und deren Dichte d leicht bestimmt werden. Es ist nämlich:

$$V - \frac{m}{d} = r^2\pi h$$

$$O = 2r\pi h$$

$$\frac{O}{V} = \frac{O}{\frac{m}{d}} = \frac{2}{r} \qquad O = \frac{2m}{dr}$$

Die Oberfläche O läßt sich also aus den drei Größen m, r und d berechnen, die leicht zu bestimmen sind. Um den Durchmesser der Fädchen zu ermitteln, wurde die Glaswolle unter ein mit Teilung versehenes Mikroskop gebracht und gefunden, daß die einzelnen Fädchen 0,019 mm Durchmesser hatten. Genauer konnte der Durchmesser nicht bestimmt werden, da unterhalb dieses Wertes die einzelnen Fädchen voneinander abwichen. Die Dichtebestimmung wurde in einem Pyknometer ausgeführt, wobei das Wasser mit der Glaswolle bis zum Sieden erhitzt wurde. Sonst hätten etwa eingeschlossene Luftbläschen die Bestimmung ziemlich fehlerhaft gemacht. Es ergab sich für die Dichte der Werte 2,59. Setzt man diese Werte in obige Formel ein, so wird für 1 g Glaswolle eine Oberfläche von 800 qcm gefunden.[1]) Da es nach den Versuchen von Mülfarth[2]) bekannt ist, daß Feuchtigkeit die Adsorption von Gasen stark beeinflussen kann, wurde die Glaswolle, wie gleich hier erwähnt sei, zur Trocknung ihrer Oberfläche monatelang in einem evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, ehe sie bei den Versuchen verwendet wurde.

---

[1]) Es stimmt dieser Wert zufällig genau überein mit einem von Scheel angegebenen, der anläßlich einer anderen Untersuchung die Oberfläche von Glaswolle bestimmt hat. Vergl. Ber. d. deutsch. physik. Gesellschaft, 6. Jahrg., pag. 785.

[2]) Vergl. Drude, Annal. **3**, 328.

Versuchsverfahren.

Zunächst wurde, wenn der Versuch bei vergrößerter Glasoberfläche stattfinden sollte, eine bestimmte Menge Glaswolle in die Meßröhre eingeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Glaswolle aus dem zur Aufbewahrung dienenden Exsikkator herausgenommen und auf einer Wage, die noch Zentigramme genau angab, die erforderlichen Mengen von 2, 4, 6 Gramm Glaswolle abgewogen, der Rest sofort wieder in den Exsikkator zurückgegeben. Dann wurde sie mit Hilfe eines langen Eisendrahtes, dessen eines Ende mit Filtrierpapier umwickelt war, in den oberen Teil der Meßröhre geschoben. Es war dabei darauf zu achten, daß die Glaswolle nicht zu fest gestopft wurde, da sonst ein Teil der Meßröhre für den Dampf gesperrt war, somit sein Volumen als zu groß in Rechnung gezogen wurde. Aus diesem Grunde durften höchstens 6 Gramm Glaswolle angewandt werden. Andererseits durfte die Wolle auch nicht zu locker sitzen, da sie sonst während des Versuches bei Erschütterungen leicht in den unteren Teil der Meßröhre herabfiel und dadurch den weiteren Gang des Versuches störte. Es gelang jedoch bei einiger Übung, leicht das richtige Maß zu finden und die bisher genannten Operationen in wenigen Minuten durchzuführen. Es war daher auch nicht zu befürchten, daß die Glaswolle aus der Luft wieder erhebliche Mengen von Feuchtigkeit aufgenommen hätte.

Zuvor schon war das Wägegefäßchen, welches die zu untersuchende Substanz enthielt, für den Versuch vorbereitet worden. Zu diesem Zwecke war es zur Trocknung seiner Oberfläche mittels einer Pinzette mehrmals durch die Flamme eines Bunsenbrenners gezogen worden, was dadurch ermöglicht

wurde, daß es zum Teil auch mit Dampf gefüllt war. Dann wurde es in einem Exsikkator in das Wägezimmer gestellt und nach dem völligen Erkalten sein Gewicht auf der analytischen Wage genau ermittelt. Nach der Wägung wurde der röhrchenförmige Teil längs seines ganzen Umfanges mit einem sehr scharfen Glasmesser an zwei bis drei Stellen geritzt. Folgende Vorrichtung diente dazu, das Gefäßchen leicht in den Apparat einzubringen.

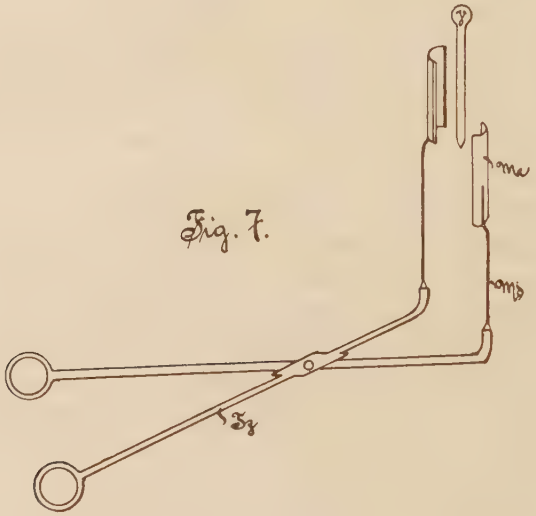


Fig. 7.

An die aufwärts gebogenen Enden einer gewöhnlichen eisernen Tiegelzange *Tz* (vergl. Fig. 7) waren je 10 cm lange Messingdrähte *Md* gelötet; an diese waren die Hälften eines der Länge nach zerschnittenen Messingröhrchens *Mr* befestigt, welche aufeinander paßten, sobald die Zange zusammengedrückt wurde und ein Röhrchen bildeten, dessen Achse den Drähten parallel war. In dieses wurde in der, aus der Zeichnung ersichtlichen, Weise das Versuchsgefäß eingelegt.

Es wurde sodann über die wagrecht stehende Öse der Zerbrechungsvorrichtung gebracht, in welche es beim Öffnen der Zange bis zum kugelförmigen Teil hineinfiel. Sodann wurde es mit Hilfe eines Glasstabes möglichst hochgeschoben

und die Öse von außen so gedreht, daß das Röhrchen eben fest an die Röhrenwand gedrückt wurde. Wie später ausgeführt werden wird, mußte das im weiteren Verlauf des Versuches eindringende Quecksilber vor dem Zerbrechen des Gefäßchens über der Öse der Zerbrechungsvorrichtung stehen und hätte dieses herausgehoben und ein Zerbrechen unmöglich gemacht, wenn nicht das Röhrchen durch das Anpressen an die Glaswand fixiert worden wäre. Dann wurde die Meßröhre mit Hilfe des Gummistopfens St_2 fest verschlossen, wobei darauf zu achten war, daß nicht das Thermometer an das Wägegefäßchen kam, da dieses schon bei einem leichten Stoße zerbrach. Unter den Gummistopfen wurde dann zur Stütze der Kork gebracht. Die Hähne C_1, C_2 waren geschlossen, die Hähne C_{3-6} wurden geöffnet und mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ein Vakuum erzeugt. Gleichzeitig wurde die Siedeflüssigkeit durch Einschalten des elektrischen Stromes bei Atmosphärendruck angeheizt. Sowie das Wasserstrahlvakuum im Apparate erreicht war, wurde der Hahn C_2 ein wenig geöffnet und so viel Quecksilber eingelassen, daß der Gummistopfen St_2 wenigstens 1 cm hoch bedeckt war. Es konnte dann sehr leicht am Aufsteigen von Luftbläschen durch das Quecksilber hindurch konstatiert werden, ob der Gummistopfen auch wirklich genügend dicht hielt. War dies nicht der Fall, mußte er fest hineingedreht werden, bis er keine Luft mehr durchließ, event. herausgenommen und durch einen frischen Gummi ersetzt werden.

Fand der Versuch ohne Glaswolle statt, konnte sogleich die Trocknung des Meßrohres vorgenommen werden, die darin bestand, daß der Apparat mit Hilfe der Gaedepumpe vollständig evakuiert wurde, während die Meßröhre eine halbe Stunde lang auf die höchste Temperatur, die während des Versuches erreicht werden sollte, erhitzt wurde; denn dann gab das Glas bei dieser oder bei einer niedrigeren Temperatur nicht mehr Gas ab. Es war daher auch im allgemeinen unnötig, die Röhre vor dem Versuche mit Alkohol und Äther auszuwaschen, da die Dämpfe dieser Flüssigkeiten nicht leichter

flüchtig waren als diejenigen, die sie hätten verdrängen sollen, wie Chloroform, Benzol usw., während Wasser durch das P_2O_5 absorbiert wurde. Nur nach den Versuchen mit Essigsäure mußte, wie später ausgeführt werden wird, eine besondere Reinigung der Röhre stattfinden.

Anders gestaltete sich die Trocknung, sobald der Apparat mit Glaswolle beschickt war, denn es mußte das schlechte Wärmeleitungsvermögen des Glases berücksichtigt und vor allem darauf geachtet werden, daß die Wolle die Trocknungstemperatur annahm, was im Vakuum kaum zu erwarten war. Es wurde deshalb durch den Hahn C_1 wieder Luft in den Apparat eingelassen; diese wird durch den Dampf des Siedemantels augenblicklich erhitzt und erwärmt die Glaswolle. Unterstützt wurde der Wärmeausgleich durch langsames Verdünnen und Komprimieren der Luft, das durch langsames Evakuieren und Einströmenlassen frischer getrockneter Luft durch das Ventil der Gaedepumpe über die P_2O_5-Röhre hinweg stattfand. Da sich nämlich bei den Versuchen zeigte, daß die Glaswolle die Temperatur des Dampfes im Innenraum nach höchstens 20 Minuten annahm, wenn in der beschriebenen Weise der Wärmeausgleich unterstützt wurde — die Kompression und Verdünnung wurde durch Heben und Senken des Niveaugefäßes bewirkt —, so konnte auch hier angenommen werden, daß die Glaswolle die Trocknungstemperatur nach 20 Minuten angenommen hatte. Nach dieser Zeit wurde vollständig evakuiert und ungefähr eine halbe Stunde lang getrocknet. Schließlich wurden ungefähr 100 Umdrehungen an der Kurbel der Gaedepumpe gemacht, wodurch, wie früher erwähnt, ein Vakuum von $^1/_{100}$ mm sicher erreicht wurde. Dann wurde der Hahn C_3 geschlossen, ebenso die Quetschschraube Q_1, dafür der Hahn C_2 langsam geöffnet, sodaß, da das Niveaugefäß entsprechend hoch stand, bewirkt wurde, daß der Raum von Q_1—C_3 völlig mit Quecksilber gefüllt wurde. Dann wurde der Quetschhahn Q_1 ein wenig geöffnet, sodaß Quecksilber in die Meßröhre eindrang, bis es schließlich über der seitlichen Röhre O_1 stand, an welche die Zerbrechungsvorrichtung angekittet war. Dann

wurde mittels des Quetschhahnes Q_1 die Meßröhre wieder abgesperrt und durch einen leichten Druck mit Hilfe der Zerbrechungsvorrichtung das Gefäßchen in drei Teile zerbrochen. Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist das glatte Abspringen der einzelnen Teile, ohne daß kleine Splitterchen entstehen, die bei dem weiteren Verlaufe verloren gehen, weil beim Zurückwägen der einzelnen Teile des Gefäßchens dessen Gewicht und somit auch die angewandte Substanzmenge nicht genau ermittelt werden kann, der Versuch also unbrauchbar wird. Jedoch konnte ein vollständig splitterfreies Abspringen erzielt werden, wenn die Risse längs des ganzen Umfanges geführt waren und das Glasmesser genügend scharf war. Es ist auch nötig, daß das Gefäßchen in mindestens drei Teile zerbricht, da sonst ein Teil länger bleibt, als der Durchmesser der Röhre beträgt, was zu mancherlei Störungen Anlaß gibt. Von wesentlicher Bedeutung ist ferner, daß das Zerbrechen erst erfolgt, wenn das Quecksilber den seitlichen Ansatz O_1 vollkommen ausgefüllt hat und auch durch Abquetschen von Q_1 verhindert wird, daß es infolge der plötzlichen Expansion des Dampfes wieder einen tieferen Stand erreicht. Denn da in der Zerbrechungsvorrichtung vollkommenes Vakuum besteht, wird andernfalls ein Teil des Dampfes in den Raum Sch_2 hineingesogen, ohne daß er wieder in die Meßröhre zurückgebracht werden könnte.

Übrigens verdampft nicht sofort die ganze Flüssigkeit, sondern Teilchen werden an die Röhrenwand verspritzt und bleiben zunächst an dieser haften. Nun wurde der Quetschhahn Q_1 wieder geöffnet und durch Heben des Niveaugefäßes wieder bewirkt, daß das Quecksilber im Meßrohre einen Stand von etwa 50 cm erreichte und gewartet, bis sich das Temperaturgleichgewicht hergestellt hat. Dieser Zeitpunkt war daran zu erkennen, daß dann die Kondensationsgrenze des Dampfes im äußeren Mantel wieder an der Stelle lag, wo sie sich vor Eintreten des Quecksilbers in die Meßröhre befunden hatte. Dabei wurde das Quecksilber, welches an der Wand liegt, stark erhitzt. Wurde jetzt durch Senken des Niveaugefäßes wieder

ein Fallen der Quecksilbersäule bis ein wenig oberhalb der Ansatzstelle O_1 bewirkt, so wurde unter dem herrschenden niedrigen Drucke die an der Röhrenwand haftende Flüssigkeit bei Berührung mit dem heißen Quecksilber sofort verdampft. Das Senken mußte vorsichtig geschehen, da sonst das Quecksilber infolge der zahlreichen Dampfbläschen heftig erschüttert wurde und in die Glaswolle spritzte. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine Bläschen mehr aufstiegen. Da ferner durch neuerliches Wagrechtstellen der Öse der Zerbrechungsvorrichtung bewirkt wurde, daß sämtliche Teile des Gefäßchens über dem Quecksilber waren, konnte angenommen werden, daß die angewandte Substanzmenge quantitativ in den Untersuchungsraum eingeführt war. Die Gefäßteilchen schwammen während des ganzen Versuches auf der Quecksilberoberfläche, störten jedoch nicht die Einstellung oder Ablesung in der Volumröhre, da diese genügend breit und die Teilung über einen großen Teil des Umfanges gezogen war, sodaß sich immer eine Stelle fand, wo der Meniskus frei war und gut beobachtet werden konnte.

Die Messung geschah im allgemeinen in der Weise, daß von niederen Drucken zu höheren übergegangen wurde. In diesem Falle wurde zu Beginn das Quecksilber soweit gebracht, daß ein etwa 1—2 cm langes Stück bereits vom Dampfe des Siedemantels umspült wurde, also die Meßröhre, soweit sie die untersuchte Substanz enthielt, vollständig auf die äußere Temperatur gebracht werden konnte. Es wurde dann wieder bei Q_1 abgequetscht und durch Heben des Niveaugefäßes und Öffnen und Schließen des Kapillarhahnes C_2 etwa angesammelte Luft ausgetrieben. Nun wurde die Temperatur im Siedemantel genau gemessen. (Es wurde im weiteren Verlaufe öfters festgestellt, ob sie konstant geblieben war.) Dann wurde das Quecksilber in A_1 auf die Spitze S genau eingestellt. (Auch diese Höhe wurde öfters kontrolliert, pflegte sich aber nicht zu verändern und blieb sogar für verschiedene Versuche konstant, da der Apparat sehr fest aufgestellt war.) Dann wurde bei Q_1 geöffnet und mittels des Niveaugefäßes auf den niedrigsten

Punkt eingestellt, bei welchem noch der betreffende Druck am Manometer gemessen werden konnte. Dann wurde auf die Teilstriche 100, 80, 60, 50 usw. eingestellt, und jedesmal der Druck am Manometer abgelesen, bis schließlich das Quecksilber auf den Punkt gebracht wurde, welchem der höchste meßbare Druck im Manometer entsprach. Dieses Verfahren hatte den Vorteil, daß erstens der ganze Meßbereich des Versuches erreicht wurde, und daß ferner, da die Volumina der Wägegefäßchen nicht außerhalb der Fehlergrenze des gemessenen Gasvolumens differierten, bei verschiedenen Versuchen mit gleichen Glaswollenmengen die Berechnung des Versuches ziemlich vereinfacht wurde. Wenn keine nennenswerte Adsorption stattfand, erfolgte die Einstellung momentan. Die vollständige Messung bei einer Temperatur dauerte etwa 10 Minuten; es mußte bloß darauf geachtet werden, daß die Kondensationsgrenze des äußeren Heizdampfes nicht nach unten sank. Letzteres wurde bewirkt, wenn das Quecksilber zu rasch einströmte. Die Folge davon war eine Abkühlung und nachfolgende Erwärmung des inneren Dampfraumes, die sich in einem Ansteigen des Druckes zeigte. Doch wurde auch in diesem Falle schließlich eine konstante Einstellung erreicht. Wurde jetzt die Messung in umgekehrter Reihenfolge rasch vorgenommen, dann ergaben sich für die gleichen Einstellungen in der Meßröhre wieder die gleichen Drucke am Manometer. Wurde diese umgekehrte Messung aber erst nach einer halben Stunde vorgenommen, so ergaben sich kleine Abweichungen, die sich aus der Erwärmung des Quecksilbers erklärten. Es genügte also, stets die Messung nur im Sinne von unten nach oben vorzunehmen.

Waren alle Drucke auf diese Weise durchgemessen, so wurde wieder mit Hilfe des Niveaugefäßes die niedrigste Einstellung gemacht, die nächstniedere Temperatur, bei der die Messung stattfinden sollte, erzeugt und, nachdem das Thermometer eine konstante Temperatur angab, wieder einige Zeit gewartet. Dann wurde eine neue Reihe von Messungen, wie eben beschrieben, ausgeführt. Ebenso wurde verfahren, wenn

der Druck noch bei einer dritten Temperatur ermittelt werden sollte. Dem Hinabsteigen mit der Temperatur war eine Grenze gezogen, da bei tiefer Temperatur der Druck sich dem Sättigungsdrucke näherte.

Etwas anders gestaltete sich das ebenbeschriebene Verfahren, wenn sich eine starke Adsorption ergab, z. B. bei den Versuchen mit Essigsäure. Es zeigt sich nämlich hier, daß bei einer Einstellung auf ein bestimmtes Volumen der Druck erst rascher, dann langsamer abnahm und erst nach einer halben Stunde konstant wurde, sobald von unten nach oben gemessen wurde. Wurde aber in umgekehrter Richtung gemessen, dann erfolgte die Einstellung nach wenigen Minuten und zwar ergab sich in beiden Fällen der gleiche konstante Druck, ein Zeichen, daß ein wirklicher Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Da es somit für das Resultat gleichgültig war, in welcher Richtung gemessen wurde, die Messung aber mehrere Stunden in Anspruch genommen hätte, falls sie von unten nach oben stattgefunden hätte, wurde bei Essigsäure zunächst auf einen etwas höheren Druck eingestellt, als der höchste Druck war, der gemessen werden sollte. Dann wurde etwa 20 Minuten gewartet, bis der Druck nur mehr wenig abnahm, und auf den etwas niedrigeren Druck eingestellt, der bestimmt werden sollte. Bei diesem Verfahren blieb er bereits nach wenigen Minuten konstant und konnte gemessen werden. Dann wurde auf den nächst niedrigeren Druck übergegangen u. s. f., bis die ganze Reihe durchgemessen war. Erst im nächsten Kapitel soll erörtert werden, daß auch bei diesen Messungen die erreichte Genauigkeit genügte. Waren alle Drucke bei der höchsten Temperatur gemessen, so wurde wieder auf den höchsten Druck eingestellt und zur nächstniederen Temperatur übergegangen, bei der dann die Messung in der ebenbeschriebenen Weise erfolgte. Wurde dann noch eine dritte niedere Temperatur gemessen, dann wurde zunächst wieder die erste höchste Temperatur hergestellt. Denn es war bei der etwas niedrigen Temperatur eine beträchtliche Substanzmenge von der Wand der Versuchsröhre adsorbiert worden. Diese wäre zunächst

haftengeblieben, wenn das Quecksilber gleich auf seine höchste Stellung getrieben worden wäre, sodaß die höchsten Drucke etwas zu klein ermittelt worden wären. Noch größer wäre natürlich dieser Fehler gewesen, wenn das Quecksilber gar erst bei der niedrigsten dritten Temperatur auf seine höchste Stellung gebracht worden wäre. War schließlich auch die dritte Messungsreihe ermittelt, so war der Versuch im wesentlichen beendet.

Es wurde dann bei der tiefsten Stellung des Niveaugefäßes soviel Quecksilber als möglich aus der Versuchsröhre entfernt und dann der Hahn C_2 geschlossen. Sodann wurde an den Gummistopfen St_3 eine Saugflasche angelegt, die mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde. War das beste Vakuum erreicht, wurde der Kapillarhahn C_1 geöffnet, sodaß der Rest des Quecksilbers ausfloß, bis es im Meßrohre eben noch über dem seitlichen Ansatzrohre O_2 stand; sodann wurde bei Q_1 abgequetscht, da sonst die Gefäßchenteile in den Ansatz O_2 gerissen wurden, aus dem sie nicht leicht unzerbrochen entfernt werden konnten. Dann wurde C_1 abgeschlossen und durch langsames Herausziehen des Hahnes C_3 Luft eingelassen. Hierauf wurde wieder der Kapillarhahn C_1 geöffnet und das Quecksilber vollkommen abgesaugt. Dann wurde die Saugflasche mit dem Quecksilber abgenommen, das sofort durch den Reinigungsapparat gegossen und wieder in das Niveaugefäß gebracht wurde.

Durch dieses Verfahren wurde erreicht, daß bei dem nun folgenden Eindringen der Luft in die Meßröhre das Quecksilber nicht allzusehr in Bewegung geriet, wenn auch größere Luftmengen ziemlich rasch eintraten, während bei großer Quecksilbersäule im Meßrohre schon verhältnismäßig kleine Luftbläschen das Quecksilber in heftige Bewegung versetzten. Dadurch wurden aber die Gefäßteilchen herumgeschleudert und zersplittert, was noch zum Schlusse den Versuch unbrauchbar machte. Durch das Herausheben des Hahnes C_3 war ferner erreicht worden, daß das Quecksilber, welches sich in den anschließenden Glasröhren und Gummischläuchen befand, entfernt wurde, was durch Auspumpen nicht vollständig erreicht werden

konnte. Unterblieb diese Maßregel, so wurde beim nächsten Versuche durch das Evakuieren des ganzen Apparates dieses Quecksilber in die P_2O_5-Röhre gerissen und mußte dann auf umständliche Weise wieder entfernt werden, da es sonst, durch die vorgelegte Glaswolle *Gl* aufgehalten, die Kommunikation zwischen Meßröhre und Pumpe verschlechterte oder sogar aufhob.

Schließlich wurde durch vorsichtiges Aufdrehen von Q_1 auch Luft in die Meßröhre gelassen, wobei die Einströmungsgeschwindigkeit so reguliert wurde, daß in ungefähr 5 Minuten in der Meßröhre nahezu Atmosphärendruck herrschte. Nun wurde das Gefäß mit dem als Unterlage dienenden Korke entfernt, der Gummistopfen St_2 ein wenig herausgedreht und seitlich mit dem Finger eingedrückt, sodaß der Rest des Quecksilbers vollständig in eine untergehaltene Schale ausfließen konnte. Schließlich wurde der Gummistopfen, auf dem sämtliche Gefäßteilchen lagen, herausgenommen.

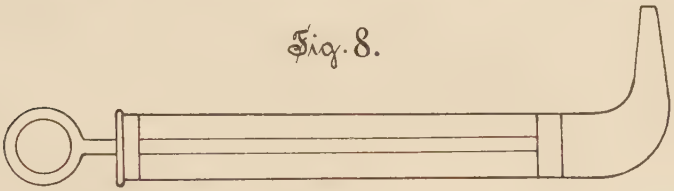
Die Teilchen wurden auf ein Uhrglas gelegt. Sie hatten sich während des Eindringens der Luft mehr oder weniger mit Quecksilber gefüllt. Dieses konnte sehr leicht mit Hilfe einer Glasröhre, die in eine Kapillare ausgezogen war, entfernt werden.

Die Gefäßchenteile wurden schließlich geglüht und nach dem Erkalten zurückgewogen. Die Gewichtsdifferenz zwischen dieser und der Wägung Gefäßchen + angewandte Menge ergaben letztere Größe. Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens war, wie aus der Beschreibung hervorgeht, die angewandte Menge genau zu ermitteln. Es galt nämlich auf zwei Punkte zu achten: Erstens die angewandte Menge quantitativ in den Meßraum zu bringen, zweitens sie durch Zurückwägen des Gefäßchens genau zu bestimmen, also zu vermeiden, daß von den einzelnen Teilchen etwas durch Absplitterung verloren ging. Nur durch die Beobachtung der angeführten Maßregeln gelang es, das gewünschte Resultat zu erzielen.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Glaswolle mittels eines hakenförmig gebogenen Eisendrahtes aus dem

Meßrohre entfernt, welches mit einem Glasstopfen verschlossen wurde. Nach den Versuchen mit Essigsäure wurden sie auch besonders gereinigt, da bei der Trocknung zu Beginn des nächsten Versuches die verhältnismäßig schwerer flüchtige Essigsäure

Fig. 8.



aus den nicht erhitzten Teilen des Apparates kaum durch Evakuieren entfernt worden wäre. Die Meßröhre wurde deshalb mit Ammoniak und Alkohol gewaschen. Diese Reinigung wurde einfach mit der Spritze, Fig. 8, ausgeführt. Nach dem Abtropfen wurde sie sogleich verschlossen und durch Erwärmen mit Hilfe des Siedemantels und Evakuieren mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe etwas getrocknet.

Die Versuchsgenauigkeit.

Die Art und Weise, wie die Berechnung der Versuche aus den direkt gemessenen Zahlen stattfand, soll erst später bei Anführung der gefundenen Zahlenwerte angegeben werden. Jetzt soll nur auf die Genauigkeit des Verfahrens eingegangen werden. Diese hängt, wie bei einer gewöhnlichen Dampfdichtebestimmung, wenn man von der Oberfläche zunächst absieht, davon ab, wie genau angewandte Menge, Volumen, Druck und Temperatur bestimmt werden können. Die Genauigkeit der Resultate kann natürlich höchstens so groß sein als die derjenigen Einzelgröße, die am wenigsten genau ermittelt wurde. Wenn also der Genauigkeit einer einzelnen der vier Größen eine Grenze gesetzt ist, so hat es keinen Zweck, die anderen durch verfeinerte Methoden erheblich genauer zu bestimmen.

Es wurde nun die angewandte Menge auf einer analytischen Wage auf 0,1 mg genau bestimmt. der Wägefehler betrug also je nach der angewandten Menge 0,1—0,2 %.

Ebenso war die Volumbestimmung, wie früher ausgeführt, für ein Intervall von 10 ccm, auf eine mittlere Abweichung von 0,01 ccm genau ausgeführt worden. Es betrug also auch hier der mittlere Fehler irgend eines beliebigen Volums, das sich durch Addition von diesen Einzelbestimmungen ergab, $\pm 0{,}1\ \%$.

Die gleiche Genauigkeit wurde bei der Temperaturbestimmung erreicht, indem die Temperatur im Siedemantel bei 18° und höheren Temperaturen auf mindestens 0,3° bestimmt wurde. Man sieht ein, daß diese drei Größen eventuell noch genauer hätten gemessen werden können.

Als vierte Größe mußte der Druck ermittelt werden; dieser wurde gefunden, indem die Höhe des Quecksilbers im Mano-

meter abgelesen wurde, wenn es in der Meßröhre bei einem bestimmten Volumen stand. Von dem betreffenden Werte, der an der Spiegelskala des Manometers abgelesen wurde, mußte also zunächst die Höhe, die der Eisenspitze entsprach, abgezogen werden, sodann die Höhe der Quecksilbersäule in der Meßröhre, die gleich war dem Abstand: Eisenspitze — abgelesener Teilstrich der Meßröhre. Die Einzelablesungen an der Spiegelskala, sowie die Einstellung in der Meßröhre, lassen sich mit Hilfe einer Lupe leicht auf 0,1 mm ausführen. Es betrug also der Gesamtfehler, da die Einstellung der Eisenspitze auf den Meniskus mit erheblich größerer Genauigkeit ausgeführt werden kann, höchstens 0,3 mm, was bei 18° und bei einem Druck von 20 cm ungefähr 0,1 % ausmacht.

Wenn aber eine Messung bei höherer Temperatur des Siedemantels vorgenommen wurde, mußte erwogen werden, welchen Einfluß es auf diese Bestimmung hatte, daß die Quecksilbersäule in der Meßröhre auf höhere Temperatur erhitzt wurde, während das Manometerrohr die konstante Zimmertemperatur behielt. Die Temperatur des Quecksilbers in der Meßröhre war unbekannt: denn Haupt[1]) hatte in seiner Untersuchung über die hauptsächlichsten Fehlerquellen der Dampfdichtebestimmungen gefunden, daß bei der Hofmannschen Methode, bei der analoge Verhältnisse vorliegen, die wesentlichste Fehlerquelle darin besteht, daß als Temperatur des Quecksilbers in der Barometerröhre die des äußeren Heizmantels angenommen wird. Diese Annahme trifft aber nicht zu. Als er die Temperatur des Quecksilbers an verschiedenen Stellen innerhalb der Barometerröhre auf thermoelektrischem Wege bestimmte, fand er, daß durch die gute Leitfähigkeit bewirkt wurde, daß bei einer Temperatur von 100° im Heizmantel das obere Drittel der Quecksilbersäule in der Barometerröhre auf etwa 80—90°, das mittlere auf 50—60°, das untere gar nicht über die Zimmertemperatur erhitzt wurde, ohne daß sich übrigens bei einstündiger Dauer konstante Verhältnisse einstellten.

[1]) Haupt, Inaug.-Diss., Königsberg 1904, pag. 35.

Bei dem vorliegenden Verfahren waren die Umstände für eine Erwärmung des Quecksilbers in der Meßröhre noch ungünstiger, da es ja unterhalb des Siedemantels direkt gekühlt wurde. Wegen der Variierung der Temperatur im Siedemantel und der wechselnden Höhen des Quecksilbers im Meßrohr konnte eine genaue Druckkorrektion des Quecksilbers aus Temperaturmessungen nicht berechnet werden. Es mußte daher die Größe der Korrektion empirisch ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde die Meßröhre mittels des Gummistopfens St_2 und des Thermometers T_1 verschlossen und vollständig evakuiert. Dann wurde sie, wie beim Versuchsverfahren angegeben, mit Quecksilber gefüllt. Es wurden nun im Siedemantel alle Temperaturen erzeugt, bei denen die späteren Versuche ausgeführt wurden, und für jeden Stand des Quecksilbers in der Meßröhre der entsprechende Wert am Manometer abgelesen, sodaß der Druck des Quecksilbers in der Meßröhre für jede Höhe ermittelt wurde. Es zeigte sich, daß selbst bei der höchsten Versuchstemperatur von 109°, wenn die Quecksilbersäule nicht länger als 10 Minuten erwärmt wurde, das Quecksilber innerhalb der Fehlergrenze von 0.15 % denselben Druck ausübte, wie bei 18°. Dann wurde bei dieser Temperatur ein langsames Abnehmen des Druckes beobachtet, bis nach etwa 2 Stunden die Differenz zwischen diesen und dem ursprünglichen Werte ungefähr die Hälfte des Wertes erreicht hatte, der sich ergeben hätte, wenn die Quecksilbersäule vollständig auf 109° erhitzt worden wäre. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß es unnötig war, eine Temperaturkorrektion der Quecksilbersäule vorzunehmen, wenn die Messung hinreichend rasch durchgeführt wurde. Es wurde deshalb auch bei den Versuchen in der früher angegebenen Weise verfahren. Nur wenn eine starke Adsorption stattfand, wurde das Quecksilber stärker erwärmt, da es länger der Temperatur des Siedemantels ausgesetzt war; aber in diesem Falle handelte es sich um die Messung anderer Größen.[1]) Da gewöhnlich Drucke über 100 mm

[1]) Im ungünstigsten Falle, wenn also das Quecksilber im Meßrohre am höchsten stand und etwa 2 Stunden lang erhitzt wurde, konnte der

gemessen wurden, betrug also auch hier der mittlere Fehler 0,1— 0,2 %, der nicht wesentlich herabgesetzt werden konnte. Aus diesem Grunde war es nach dem Frühergesagten unnötig, die anderen Größen genauer zu bestimmen. Es ergab sich also als mittlerer Fehler bei der Dichtemessung:

für Druck	0,15 %
„ Volumen	0,1 „
„ Temperatur	0,1 „
„ angewandte Menge	0,1 „

Somit war eine größere Gesamtgenauigkeit als 0,15 % nicht zu rechnen, die auch in einigen Fällen erreicht wurde.

Es möge sich hier gleich die Erklärung der Resultate von Ramsay und Steele anschließen. Diese hatten obige 4 Größen auf $^1/_{10000}$ gemessen und auch gefunden, daß die empirische Versuchsgenauigkeit $^1/_{1900}$ betrug.[1]) Es ist aus obigem klar, daß sich bei einer derartig ausgeführten Messung im Resultate die Fehler der unrichtigen Druckbestimmung zeigen müssen, da es tatsächtich möglich ist, die anderen drei Größen mit der von Ramsay angegebenen Genauigkeit zu messen. Denn

---

Fehler, wie früher erwähnt, 0,2 % betragen. Um diesen Betrag wurde die Dampfdichte zu groß gefunden. Aber bei diesen Versuchen betrug die adsorbierte Menge nie weniger als 30—40 % der angewandten Substanzmenge, wurde also dadurch um etwas mehr als $^1/_2$ % ungenau bestimmt. Da aber die Oberfläche auf 5 % genau gemessen wurde und hier nur die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von dieser festgestellt werden sollte, fiel diese Ungenauigkeit nicht außerhalb der anderen Versuchsfehler.

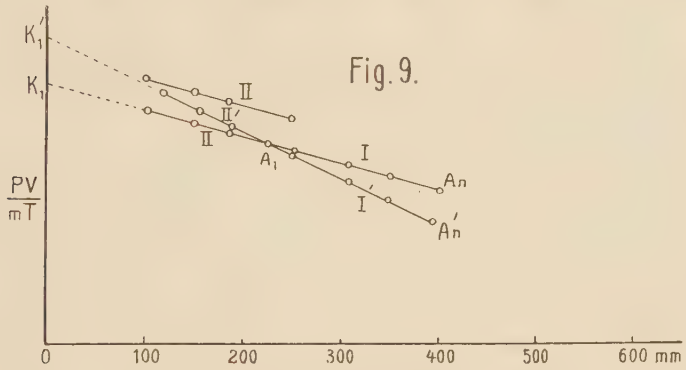
[1]) Haupt meint, Ramsays Resultate seien daraus zu erklären, daß erstens der Wägefehler größer gewesen wäre, zweitens die Druckeinstellung in der Meßröhre sich nicht so genau hätte ausführen lassen. Dieser Einwand ist nicht stichhaltig, da im ungünstigsten Falle die Resultate um $^1/_{1900}$ differierten, wenn zwei Versuche mit der gleichen Substanz angestellt wurden. Es hätte sich auch eine derartige Fehlerquelle in einem unstetigen Verlaufe der später erwähnten Kurven gezeigt. Was die Einstellung des Quecksilbers anbelangt, so konnte bei dieser Arbeit bestätigt werden, daß sich die Einstellung des Quecksilbermeniskus auf Spitzen mit der von Ramsay angegebenen Genauigkeit erreichen läßt. Der Umstand, daß die Ablesung durch zwei Glasröhren und einen dampferfüllten Raum erfolgen muß, ist keineswegs so hinderlich, als Haupt annimmt.

Ramsay und Steele hatten eine Versuchsanordnung, die im Prinzip mit der hier beschriebenen so übereinstimmt, daß für sie die gleichen Genauigkeitsgrenzen gelten.

Nun hatten Ramsay und Steele angenommen, daß das Quecksilber, soweit es in den Siedemantel hineinragt, vollständig auf die äußere Temperatur erwärmt wurde. (Das anschließende Stück der Quecksilbersäule, welches bis zum seitlichen Ansatz reichte, der zum Manometer führte, hatte dieselbe Temperatur, wie die gleich lange Kugel des Thermometers.) Diese Annahme war gewiß falsch, zumal bei ihrem Aufbau die Meßröhre fast bis zum Gummistopfen, der den Siedemantel trug, gekühlt wurde. Aus ihren Angaben geht ferner hervor, daß sie sogar mit einer sofortigen Einstellung des Temperaturgleichgewichtes rechneten, da sie eine Einrichtung erwähnen, durch welche das Quecksilber sofort seine volle Tension ausübt. Es wurde daher, wie aus dem früheren hervorgeht, die Temperatur des Quecksilbers viel zu hoch angenommen, also der Druck, den die Quecksilbersäule ausübte, zu klein in Rechnung gezogen. Wenn auch die genaueren Versuchsdaten fehlen, so läßt sich doch zeigen, daß diese Fehlerquelle Abweichungen vom theoretischen Werte der Dampfdichten verursachen mußte, die mit den von Ramsay und Steele tatsächlich gefundenen vollständig übereinstimmen. Dies soll im folgenden näher ausgeführt werden. Ramsay und Steele suchten, wie früher erwähnt, die wahren Dampfdichten durch ein Extrapolationsverfahren zu berechnen. Sie bestimmten das Produkt vom Drucke p und vom Volumen v einer gewogenen Menge m bei verschiedenen Drucken p_1, p_2—p_7. Letztere wurden als Abszissen eines Koordinatensystems gewählt, als dessen Ordinaten die Werte $\frac{pv}{mT}$ aufgetragen wurden, wobei T die absolute Temperatur bedeutet, bei der die betreffende Messung stattfand. Es ergaben sich nahezu geradlinige, in einem stumpfen Winkel zur X-Achse geneigte Kurven. Dann wurde eine zweite Serie von pv-Bestimmungen gemacht, wobei eine sehr kleine Substanzmenge genommen wurde, deren Gewicht nicht mehr mit der Wage

genau ermittelt werden konnte. Diese Kurve 2 wurde nun so parallel verschoben, daß sie mit der Kurve 1 stetig zusammenhing, und geradlinig verlängert, bis sie die Axe des Nulldruckes schnitt. Aus dem gefundenen Werte des Schnittpunktes mit der Ordinatenaxe K_1 wurde die Dampfdichte berechnet, indem der betreffende Wert K für Sauerstoff durch diesen dividiert wurde. Die beistehende schematische Figur 9 möge das Gesagte ein wenig veranschaulichen.

Nach dem früher Ausgeführten sind diese Kurven nicht ganz richtig gezeichnet. A_1, der erste gemessene Punkt der Kurve 1, war richtig bestimmt, da an diese Stelle die Queck-



silbersäule eben in den Meßbereich trat. Das Stück also, über dessen Temperatur eine falsche Voraussetzung gemacht wurde, war so klein, daß dieser Fehler gegenüber dem Gesamtdrucke nicht zur Geltung kommt. Er kommt aber umsomehr zur Geltung, je höher das Quecksilber in der Meßröhre steht, ist also am größten bei dem letzten gezeichneten Kurvenpunkt An. War z. B. bei einer Temperatur von 100° an diesem Punkte das betreffende Stück der Quecksilbersäule etwa 40 cm lang, so wurde dessen Druck um 1 %, das ist 4 mm, zu klein berechnet. Der zugehörige Druck pn war daher um 4 mm zu groß berechnet worden. Da er 600—800 mm betrug, erreichte dieser Fehler 0,5—0,7 %. Es entsprach daher in Wirklichkeit einem um 0,5 % kleineren Druck schon die um 0,5 % kleinere

Ordinate. Der letzte Kurvenpunkt muß also bei An liegen. Die Kurve 1 geht dabei in die einen kleineren stumpfen Winkel bildende Kurve 1′ über. Das Gleiche gilt aber auch für die Kurve 2. Auch diese muß in die Lage 2′ gedreht werden. Wird diese nun verlängert, so schneidet sie die Y-Achse bei dem richtigen Werte K'_1. Es war also der Wert K_1 zu klein, das aus ihm berechnete Molargewicht zu groß gefunden worden. War der richtige Wert Al von An und von der Y-Achse in der Kurvenrichtung gleich weit entfernt, so betrug auch dieser

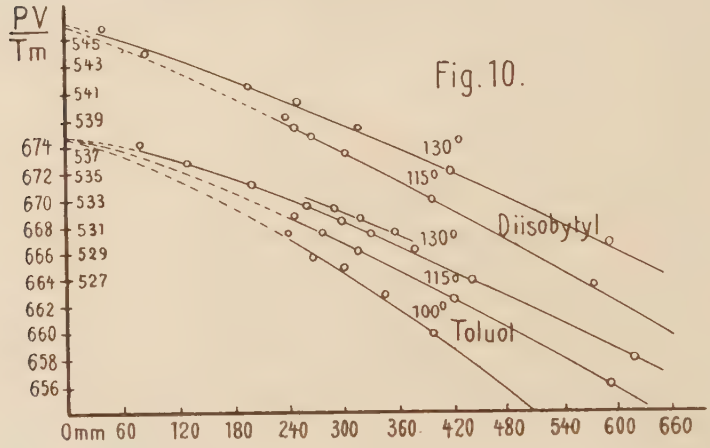


Fig. 10.

Fehler ungefähr 0,5 %. Er war im allgemeinen kleiner, da A_1 der Y-Achse gewöhnlich näher lag. Ebenso mußte er bei niedrigeren Temperaturen kleiner werden, was auch bei jedem der Diagramme Ramsays und Steeles zutrifft, wenn die bei niedrigeren Temperaturen gemessenen Kurven nicht willkürlich, wie es bei Ramsay und Steele geschieht, sondern geradlinig extrapoliert werden. (Vergl. z. B. das obige von Ramsay und Steele gezeichnete Diagramm, Fig. 10.)

Es ergäbe sich also nach Ramsays Erklärungen die merkwürdige Tatsache, daß bei höherer Temperatur eine stärkere Assoziation der Moleküle stattfände, als bei niederer. Daß die von Ramsay und Steele gefundene Abweichung in homologen

Reihen vom Siedepunkte der betreffenden Substanz abhängt, ist wohl nur eine zufällige Erscheinung, die bei der geringen Anzahl der untersuchten Substanzen immerhin zustande kommen konnte.[1]) Es zeigt sich also, daß sich die von Ramsay und Steele gefundenen Abweichungen durch einen Versuchsfehler erklären lassen.

Zum Schlusse sei noch über die Genauigkeit der Oberflächenbestimmung erwähnt, daß der mittlere Fehler der Oberflächenmessung 5 % betrug, da der Durchmesser der Glaswolle auf 5 % genau bestimmt war. Innerhalb dieser Grenzen war auch der Durchmesser der Meßröhre genügend konstant, sodaß auch deren Oberfläche mit der gleichen Genauigkeit bekannt war.

---

[1]) Es lassen sich übrigens auch Anhaltspunkte dafür finden, daß bei Substanzen, die homologen Reihen angehören, die Fehlergröße mit der Siedetemperatur korrespondiert. Ein Blick auf die Zeichnung lehrt, daß der Fehler um so größer ist, je größer der spitze Winkel ist, den die Kurve mit der *Y*-Achse bildet. Für Substanzen, die homologen Reihen angehören, wächst dieser Winkel mit deren Siedepunkt und somit auch der Versuchsfehler.

Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden mit Chloroform, Benzol, Alkohol Äther und Essigsäure ausgeführt. Die verwendeten Proben waren von der Firma Kahlbaum bezogen und besonders rein. Sie wurden noch weiter gereinigt, ehe sie in die Versuchsgefäßchen gefüllt wurden. Im folgenden wird bei einem Versuche gezeigt werden, welche Korrektionen bei der Berechnung der Versuchsergebnisse an den direkt gemessenen Größen angebracht wurden. Bei den übrigen Versuchen werden nur die Endwerte angeführt werden.

Chloroform war durch Ausschütteln mit H_2SO_4, Waschen, Trocknen mit $CaCl_2$ gereinigt und sott bei 59,9—60,0° unter 733 mm Druck konstant. Eine Probe wurde über P_2O_5 getrocknet und in die Versuchsgefäßchen destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Gewicht des Gefäßchens mit Substanz	0,7045 g
„ „ „ ohne „	0,5010 g
angewandte Substanzmenge m	0,1035 g

1. Temperatur $t = 79{,}8°$.

a. Teilstrich an der Meßröhre	107,7	90,0	70,0	60,0	40,0	30,0	20,0	10,0
Volumen (aus der Tabelle entnommen in ccm	128,2	110,95	90,70	80,63	60,24	50,32	40,29	31,32
— Volumen des Gefäßchens in ccm	0,2	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Volumen (bei 18°)	128,0	110,7	90,57	80,40	60,01	50,09	40,06	30,32
Volumen bei 79,8° $v =$	128,1	110,8	90,66	80,48	60,07	50,14	40,10	31,12

Am Manometer abgelesener Druck in mm	363,0	454,0	570,7	636,2	795,8	895,4	1027,2	1193,0
Höhe d. Teilstriches 125 an der Manometerskala in mm	143,8	143,8	143,8	143,8	143,8	143,8	143,8	143,8
Abstand des Teilstriches 125 von a in mm	72,0	14,0	22,0	26,0	34,0	38,0	42,0	45,6
Druck p in mm (Quecksilber von 18°)	147,2	170,2	206,9	232,4	312,0	371,6	463,4	593,0
Druck[1]) p in mm (Quecksilber von 0°)	147,0	169,7	206,3	231,7	311,1	370,5	462,4	575,0
$\frac{p.v.100}{p_n v_n} = q$ in %	99,4	98,9	98,4	98,1	98,0	97,8	97,5	96,8

2. Temperatur $t = 50°$.

v Volumen in ccm	110,8	90,60	804,9	70,28	50,17	40,11	31,09
p Druck in mm	157,0	190,4	213,5	235,7	341,3	425,2	531,7
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,7	99,2	98,7	98,5	98,1	97,8	91,8

Versuch II (4 g Glaswolle waren in die Meßröhre eingeführt).

Angewandte Menge 0,1701 g.

1. Temperatur $t = 80°$.

v Volumen in ccm	142,8	119,5	99,17	78,95	68,75	58,65
p Druck in mm	215,1	255,3	305,8	381,7	437,1	598,4
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98,0	97,4	96,8	96,2	96,1	95,1

2. Temperatur $t = 50°$.

v Volumen in ccm	140,8	119,5	99,17	78,95	58,65	53,58	48,62	43,56	38,50
p Druck in mm	198,5	233,0	277,3	343,9	452,0	483,3	507,4	520,7	525,5
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	96,7	96,1	95,0	93,8	91,6	89,4	85,2	77,4	69,9

[1]) Die Tension des Quecksilberdampfes wurde nicht berücksichtigt, da sie zu unsicher ist.

Benzol.

Eine Probe vom Smp. 5,4° wurde durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt und über P_2O_5 destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}0865$ g.

1. Temperatur $t = 109°$.

v Volumen in ccm	138,3	121,1	100,8	80,57	70,35	60,15	50,21
p Druck in mm	186,7	211,6	253,2	315,0	359,4	419,9	501,5
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,0	98,3	97,8	97,4	96,9	96,8	96,6

2. Temperatur $t = 79°$.

v Volumen in ccm	136,3	100,8	80,57	70,35	50,51
p Druck in mm	176,3	235,8	292,4	334,1	467,0
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98,7	97,6	96,8	96,5	96,4

3. Temperatur $t = 45°$.

v Volumen in ccm	121,1	100,8	80,57	70,35	60,15
p Druck in mm	179,0	187,8	224,1	225,4	226,0
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98,6	86,0	80,3	71,9	61,8

Versuch II (mit 4 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}1084$ g.

1. Temperatur $t = 109°$.

v Volumen in ccm	119,5	99,46	79,02	68,78	58,59	48,63
p Druck in mm	270,0	324,1	402,4	462,5	541,2	645,9
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98,8	98,0	97,4	97,4	97,1	96,2

2. Temperatur $t = 79°$.

v Volumen in ccm	118,25	79,02	68,78	58,59	48,63	43,69
p Druck in mm	220,8	378,7	433,2	503,2	598,0	653,8
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,0	98,1	97,7	96,7	95,4	93,7

3. Temperatur $t = 45^0$.

v Volumen in ccm	137,8	119,4	99,36	89,05	78,94	58,65
p Druck in mm	197,7	216,2	223,2	224,1	225,1	226,1
$p = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98,9	93,6	80,5	72,5	64,5	48,1

Äther.

Eine Probe wurde in der üblichen Weise mit Natrium gereinigt.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}0675$.

1. Temperatur $t = 80^0$.

v Volumen in ccm	130,2	100,8	80,57	70,35	60,15	50,21	40,17
p Druck in mm	153,0	197,8	244,6	281,3	328,3	392,6	487,4
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,0	99,1	98,2	98,2	98,2	98,1	97,3

2. Temperatur $t = 33{,}2^0$.

v Volumen in ccm	100,8	80,57	70,35	60,15	50,21	40,17	29,14
p Druck in mm	171,7	214,2	246,6	286,3	341,9	425,3	561,1
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,4	99,1	98,9	98,9	98,6	98,0	94,0

3. Temperatur $t = 18{,}4^0$.

v Volumen in ccm	100,65	80,45	70,25	60,06	50,14	40,11	29,14
p Druck in mm	164,3	204,5	234,1	273,0	324,9	403,6	427,6
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,9	99,4	99,3	99,0	98,4	97,8	75,3

Versuch II (mit 4 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}0375$ g.

1. Temperatur $t = 79{,}8^0$.

v Volumen in ccm	99,24	79,02	68,81	58,60	48,67	38,62	28,64
p Druck in mm	110,8	138,1	158,5	186,3	221,7	278,8	370,8
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,7	98,5	98,4	98,5	97,4	97,2	95,9

2. Temperatur $t = 33{,}2^0$.

v Volumen in ccm	112,3	78,91	68,71	58,52	38,57	28,60
p Druck in mm	84,7	119,6	137,4	159,8	238,6	319.3
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98.4	97,6	97,7	96,8	93.9	92.3

3. Temperatur $t = 18{,}6^0$.

v Volumen in ccm	111,3	99,11	68,71	58,52	48,60	38,57	28.60
p Druck in mm	81,1	90,7	130,0	152,5	181,5	226,2	299,1
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98,1	97,7	97	97	96,5	94,8	92.9

Alkohol.

Eine Probe wurde mit Natrium getrocknet, rektifiziert und in die Versuchsgefäßchen destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}0391$ g.

1. Temperatur $t = 107{,}8^0$.

v Volumen in ccm	129,3	100,8	80,57	70,35	60,15	50,21	40,17
p Druck in mm	155,8	198,8	247,0	282,9	329,8	394,5	491.2
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,7	99,2	98,5	98,4	98,2	98,1	97,7

2. Temperatur $t = 79{,}8^0$.

v Volumen in ccm	100,8	80,57	70,35	60,15	50,21	40,17	33,21
p Druck in mm	184,4	229,4	261,8	307,0	364,5	454,3	546,0
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,6	99,0	98,5	98,9	97,9	97,5	96,9

3. Temperatur $t = 45{,}6^0$.

v Volumen in ccm	125,3	100,8	90,68	80,57	70,35
p Druck in mm	135,4	165,3	176,4	177,3	179,0
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	99,9	98.6	94,9	84,5	74,4

Versuch II (4 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}0680$ g.

1. Temperatur $t = 108{,}2^0$.

v Volumen in ccm	136,8	119,5	99,17	78,95	68,75	58,65	50,62
p Druck in mm	253,0	288,9	345,1	430,3	486,1	576,0	660,8
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	98,5	98,5	97,9	96,7	96,0	96,0	95,0

2. Temperatur $t = 79{,}8^0$.

v Volumen in ccm	136,8	119,5	99,17	78,95	68,75	58,65	48,62
p Druck in mm	231,6	263,0	316,3	390,9	447,1	519,5	617,0
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	97,6	96,9	96,8	95,2	94,8	93,8	92,5

3. Temperatur $t = 45{,}4^0$.

v Volumen in ccm	132,8	119,5	99,17	78,95	68,75	58,65
p Druck in mm	170,3	172,3	176,3	177,3	178,3	178,8
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	77,8	70,1	59,7	53,9	45,8	41,9

Versuch III (6 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}0890$ g.

1. Temperatur $t = 107{,}8^0$.

v Volumen in ccm	118,7	98,42	78,20	67,98	60,78
p Druck in mm	375,8	449,6	559,1	619,8	709,2
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	97,3	96,5	95,4	94,7	94,0

2. Temperatur $t = 79{,}8^0$.

v Volumen in ccm	137,0	118,7	98,42	78,20	67,98	57,78
p Druck in mm	293,8	336,8	403,1	496,7	565,0	653,7
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	94,5	93,9	93,2	91,5	90,2	88,7

Essigsäure.

Ausgangsmaterial war ein Kahlbaumsches Präparat vom Smp. 16,6; eine Probe wurde durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt und in die Versuchsgefäßchen destilliert.

Versuch I (ohne Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}0721\,^0$.

1. Temperatur $t = 112{,}2\,^0$.

v Volumen in ccm	131,2	121,1	100,8	80,57	70,35	50,21	40,17	30,19
p Druck in mm	158,8	169,3	199,0	238,2	270,3	361,7	437,6	549,2
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	72,6	71,4	69,9	66,8	66,1	63,2	61,2	57,8
f Oberfläche in qcm	294	271	226	179	155	112	90	67

2. Temperatur $t = 95{,}4\,^0$.

v Volumen in ccm	123,1	100,8	80,57	70,35	60,24	50,21	40,21
p Druck in mm	146,5	174,4	209,7	235,7	270,1	313,4	345,3
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	66,9	65,9	62,6	61,4	60,2	58,3	51,4
f Oberfläche in qcm	276	226	179	155	134	112	90

3. Temperatur $t = 80{,}2\,^0$.

v Volumen in ccm	121,1	100,8	80,57	70,35	60,24
p Druck in mm	128,9	148,4	177,5	194,3	208,4
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	59,0	56,5	54,1	51,6	47,4
f Oberfläche in qcm	271	226	179	155	134

Versuch II (mit 2 g Glaswolle).

Angewandte Menge $m = 0{,}1374$ g.

1. Temperatur $t = 110\,^0$.

v Volumen in ccm	138,6	120,3	100,3	79,81	69,59	59,38	49,45	39,41	29,42
p Druck in mm	217,2	242,6	277,5	326,6	359,3	296,6	434,6	468,4	500,4
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	55,5	53,8	51,3	48,1	46,1	43,4	39,6	39,1	27,2
f Oberfläche in qcm	192,0	187,0	183,0	178,0	177,5	173,4	171,0	169,0	168,0

2. Temperatur $t = 95{,}5^0$.

v Volumen in ccm	137,6	120,3	100,3	79,87	69,59	59,38	49,45	39,41	29,42
p Druck in mm	187,3	204,7	229,6	261,3	277,1	291,3	313,7	318,4	330,8
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	49,0	46,9	43,8	39,8	36,7	32,9	29,5	23,3	18,5
f Oberfläche in qcm	192,0	187,0	183,0	178,0	177,5	174,3	171,0	169,0	168,0

3. Temperatur $t = 80^0$.

v Volumen in ccm	128,6	100,3	79,87	69,59	59,38	49,45	39,41	29,42
p Druck in mm	149,9	163,3	173,5	175,8	181,6	184,8	189,2	192,7
$q = \frac{pv}{p_n v_n} \cdot 100$	38,2	32,5	27,5	24,3	21,4	18,1	14,8	11,2
f Oberfläche in qcm	188,6	183,0	178,0	177,5	173,4	171,0	169,0	168,0

Aus den Werten von m und T ($= t + 273$), ferner dem theoretischen Molargewicht M und der Gaskonstante R wurde $p_n v_n = \frac{m R T}{M}$ berechnet. q gibt also an, wieviel Prozente das Produkt pv von dem Werte $p_n v_n$ beträgt, der sich ergäbe, wenn der Dampf sich wie ein ideales Gas vom Molargewicht M verhielte, und bildet daher ein Maß für die Abweichung des Dampfes vom idealen Gaszustande. In den beiliegenden Diagrammen (siehe Anhang) wurden die Werte p als Abszissen, die zugehörigen Werte von q als Ordinaten aufgetragen, Für denselben Stoff zeigen die aus den Versuchen I und II erhaltenen Kurven bei gleicher Versuchstemperatur verschiedenen Verlauf, der nur durch das verschiedene Verhältnis von Oberfläche zu Volumen verursacht wird, während der Umstand, daß bei den Versuchen I und II auch die angewandte Menge verschieden war, natürlich keinen Einfluß hat. Für das Zeichnen der Kurven ergab sich bei Benutzung des Quotienten q der kleine Vorteil, daß die Ordinate qu den Wert 1 resp. 100 nicht übersteigen konnte. Aus diesen Diagrammen ergibt sich folgendes.

Betrachten wir zunächst Chloroform, Benzol, Äther und Alkohol. Die aus den Versuchen I bei verschiedenen Temperaturen

für einen Stoff erhaltenen Kurven fallen beinahe vollständig zusammen und bilden eine gerade Linie. Erst wenn der Druck etwa 50 mm kleiner wird, als der Sättigungsdruck bei der betreffenden Temperatur, fällt die Kurve steil zur Abszissenaxe ab.[1]) (Kurve 3 bei Äther, Benzol und Alkohol, Kurve 2 bei Chloroform.) Werden die Kurven geradlinig bis zum Drucke Null extrapoliert, so ergibt sich für q innerhalb der Fehlergrenze von 0,1 % der Wert 100 %, d. h. die untersuchten Dämpfe haben bei diesem Drucke das theoretische Molargewicht.

Bei den Diagrammen II zeigt sich nun, daß bei starker ungefähr 25 facher Vergrößerung der Oberfläche die für verschiedene Temperaturen erhaltenen Kurven auseinandergehen. Dabei sind die Kurven 1, bei welchen die Versuchstemperatur über dem Siedepunkt der betreffenden Substanz lag, beinahe identisch mit den entsprechenden Graden von I; dagegen schneiden die für die niederen Temperaturen erhaltenen Kurven die X-Achse unter einem kleineren Winkel. Bei Benzol ist der Unterschied der Kurven für verschiedene Temperaturen kaum zu bemerken, etwas größer bei Äther und Chloroform und sehr deutlich bei Alkohol, namentlich wenn für diesen Stoff auch das Diagramm von Versuch III mit verglichen wird, bei welchem 6 g Glaswolle angewandt waren. Eine ungefähre Schätzung ergibt, daß in den Kurven 1 der Diagramme I der durch Adsorption verursachte Fehler 0,02 % beträgt, also auch nicht bei genaueren Messungen als unseren berücksichtigt zu werden brauchte. Es ergibt sich somit, daß es möglich wäre, genaue Werte des Molargewichtes von Dämpfen aus Dichtemessungen zu ermitteln, falls ein genügend genaues Versuchsverfahren gewählt wird.

Dagegen war es möglich, daß in der Nähe des Sättigungsdruckes eine starke Adsorption stattfand, die den Abfall der

[1]) Aus obigem folgt, daß bei einer Dampfdichtebestimmung nach der Hofmannschen Methode die Versuchstemperatur nicht über dem Siedepunkt des untersuchten Dampfes zu liegen braucht, da sein Sättigungsdruck gleich dem Atmosphärendrucke, der Druck, unter welchem er steht, der Länge der absperrenden Quecksilbersäule entsprechend kleiner ist.

früher erwähnten Kurven an dieser Stelle zum Teil verursachte. Traf diese Annahme zu, dann mußte die Adsorption bei der Bestimmung der Dichten gesättigter Dämpfe zu beträchtlichen Fehlern Anlaß geben. Diese Frage wurde bei den bisher besprochenen Stoffen nicht näher untersucht, da die gefundenen Kurven nur in einem ganz kurzen Stücke auf die Oberfläche Null sicher extrapoliert werden konnten. Es wurde daher noch Essigsäure untersucht, bei welcher ein starker Adsorptionseffekt erwartet werden konnte.

Vergleichen wir nun die Diagramme I und II für Essigsäure, so fällt uns sofort auf, daß die Kurven in I und II verschiedene Gestalt haben. Jene, die unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen erhalten werden, sind zuerst gegen die X-Achse konvex, dann konkav gekrümmt (besonders deutlich bei Kurve 3 zu sehen). Letztere, die sich aus Versuchen mit vergrößerter Oberfläche ergeben hatten, waren nur konkav gekrümmt. Bei I nahm die Oberfläche mit dem Drucke dauernd ab, bei II blieb sie angenähert konstant. Wenn nun eine starke Adsorption stattfand, wobei die von der Oberflächeneinheit adsorbierte Menge in der Nähe des Sättigungsdruckes stark zunahm, mußte in I die gesamte adsorbierte Menge, infolge der Verkleinerung der Oberfläche, zunächst abnehmen, dann aber wieder rasch wachsen. Durch diese Annahme, die durch die folgenden Rechnungen bestätigt wurde, läßt sich die Gestalt der Kurven in I erklären. Es wurde nun berechnet, wie die Kurven 1 und 2 für Essigsäure verlaufen müßten, wenn die Oberfläche den Wert Null hätte.

Die Berechnung geschah in folgender Weise; zunächst wurde aus den Tabellen I und II durch geradlinige Interpolation für gleiche Werte des Druckes p bei gleicher Temperatur die zugehörigen Werte von q, nämlich q_I und q_{II}, ermittelt. Ebenso wurden durch geradlinige Interpolation die zugehörigen Werte der Oberfläche f_I und f_{II} bestimmt. Ist nun r die von 1 qcm Oberfläche unter dem Drucke p adsorbierte Menge Essigsäure, ausgedrückt in Grammen, q das Verhältnis von dem theoretischen Molargewicht zu demjenigen, das gefunden würde, wenn keine

Adsorption stattfände, m_I resp. m_{II} die angewandte Menge Essigsäure, dann ist:

$$q_I = q\frac{m_I - rf_I}{m_I}$$

$$q_{II} = q\frac{m_{II} - rf_{II}}{m_{II}}$$

Aus diesen beiden Gleichungen können für jeden Wert p die zugehörigen Werte von q und r berechnet werden. Wie folgende Tabelle angibt, wurden die Berechnungen für die Temperaturen 110° und 95° ausgeführt.

$m_I = 0{,}1374$ g $m_{II} = 0{,}0721$ g.

p in mm	q_I in %	f_I in qcm	q_{II} in %	f_{II} in qcm	q in %	r in mg
Temperatur = 110°						
225	55,0	1910	68,5	192	71,6	0,0162
250	53,5	1860	67,0	170	69,6	0,0173
300	50,0	1800	65,0	136	67,5	0,0198
350	46,6	1760	63,2	125	65,6	0,0235
400	43,5	1730	61,8	100	64,0	0,0271
450	39,0	1700	60,7	85	63,0	0,0300
500	27,0	1680	59,0	65	61,5	0,0459
Temperatur = 95°						
187,3	49,0	1920	64,7	205	67,5	0,0142
200	47,9	1890	64,0	187	66,5	0,0146
225	44,3	1840	62,5	163	65,0	0,0171
250	40,9	1790	60,9	145	63,9	0,0197
300	31,6	1720	58,5	117	61,6	0,0279
325	21,7	1690	57,5	105	60,4	0,0376

Es wurde nun wieder p als Abszisse, q als Ordinate aufgetragen; es ergaben sich, wie aus den Diagrammen ersichtlich, vollkommen gerade Linien. Bei der Essigsäure konnte auch nachgewiesen werden, daß die Dichte ihres gesättigten Dampfes infolge der starken Adsorption fehlerhaft bestimmt wurde. Diese Größe war für die verschiedenen Temperaturen von

Ramsay und Young nach der Isothermenmethode[1]) ermittelt worden. Dieses Verfahren bestand darin, daß in einem Hofmannschen Apparate die Dichte des ungesättigten Dampfes bei verschiedener Temperatur und unter verschiedenem Drucke bestimmt wurde. Die Temperaturen wurden nun als Ordinaten, die bei konstantem Drucke gefundenen Dichten als Abszissen aufgetragen und diese Isobaren bis zu der Temperatur geradlinig extrapoliert, bei welcher der Druck gleich dem Sättigungsdrucke, die Dichte also die des gesättigten Dampfes wurde. Ramsay und Young fanden, daß die Dichte des gesättigten Dampfes der Essigsäure bis 150° abnimmt und dann wieder ansteigt. Sie suchten diese bei anderen Stoffen nicht beobachtete Erscheinung durch eine zunächst auftretende Dissoziation des Essigsäuredampfes zu erklären.

Sie fanden z. B. für eine Temperatur von

90° für die Dichte bezogen auf Sauerstoff = 16 den Wert 51,40
100° „ „ „ „ „ „ = 16 „ „ 50,90
110° „ „ „ „ „ „ = 16 „ „ 50,16.

Es wurden nun die Kurven 1 und 2 in Diagramm I unter denselben Bedingungen, wie bei Ramsay und Young, nämlich vor dem Auftreten der starken Adsorption, bis zum Sättigungsdrucke extrapoliert, wobei sich für q_1 bei 110° der Wert 69,0 %, bei 95° der Wert 58,0 % ergab. Die zugehörigen Dichten wurden gefunden, indem die normale Dichte der Essigsäure = 30 (Molargewicht = 60) durch q_1 dividiert wurde.

Es wurde daher als Dichte gefunden für:

95° 51,0
110° 50,0

Diese Werte stimmen gut mit den von Ramsay und Young gefundenen überein.

Nun wurden die auf der Oberfläche — Null extrapolierten Kurven auf Tafel III bis zum Sättigungsdrucke verlängert und für q die Werte 57,5 und 59,5 erhalten. Diese ergaben folgende Dichten: für 95° die Dichte = 50,6
für 110° die Dichte = 52,1.

[1]) Vergl. Journal of the Chem. Soc. Nr. CCLXXIX (1886), 790ff.

Diese Werte der Dichte zeigen die normale Reihenfolge. Ramsay und Young fanden also eine abnorm hohe Dichte der Essigsäure bei den niederen Temperaturen, weil sie die Extrapolation bereits im Gebiete starker Adsorption ausführten. Durch diese wurde erstens die angewandte Menge verkleinert, zweitens die Richtung der Kurven geändert. Letzterer Fehler macht sich bei den Bestimmungen der Dichte des gesättigten Dampfes geltend, wenn die Isothermenmethode, ersterer, wenn die anderen Verfahren angewendet werden.

Schließlich wurden noch die aus der letzten Tabelle ersichtlichen Werte für die von der Oberflächeneinheit bei 110° und 95° adsorbierten Menge r als Ordinaten, die Drucke p als Abszissen aufgetragen. Die erhaltenen Kurven zeigen, daß die adsorbierte Menge zunächst proportional, in der Nähe des Sättigungsdruckes viel stärker mit dem Drucke wächst. Das Adsorptionsgesetz in seiner gewöhnlichen Form erweist sich also in der Nähe des Sättigungspunktes als ungültig. Diese Erscheinung war bereits theoretisch vorausgesagt,[1]) aber bisher noch nicht mit Sicherheit experimentell bestätigt worden. Die experimentell gefundenen Kurven stimmen mit den von der Theorie geforderten vollkommen überein.

Aus den Tabellen I und II von Essigsäure lassen sich noch zwei Schlüsse ziehen. Wenn man die absoluten, durch die Adsorption verschwundenen Stoffmengen rf für steigende Drucke berechnet, so ergibt sich bei $t = 110°$ für die Versuche

mit Glaswolle		ohne Glaswolle	
p in mm	rf in g	p in mm	rf in g
217,2	0,0307	158,8	0,00397
242,6	0,0318	169,3	0,00375
277,5	0,0342	199,0	0,00339
326,6	0,0387	238,2	0,00299
359,3	0,0425	270,3	0,00283
396,6	0,0457	361,7	0,00273
434,6	0,0493	437,6	0,00261

[1]) Vergl. Freundlich, Kapillarchemie 178.

Bei dem Versuche mit Glaswolle sinkt die Oberfläche von 1920 qcm auf 1680 qcm, also nur um etwa 12%. Würde man für diese Änderung eine Korrektur an $r \cdot f$ anbringen, so würde sich ein Ansteigen von etwa 0,031 auf 0,054 ergeben, während der Druck fast genau im Verhältnis 1 zu 2 steigt. Die relative Zunahme der adsorbierten Menge bleibt also etwas hinter der des Druckes zurück, um erst nahe bei der Sättigung stark zu wachsen. Dies entspricht dem frühererwähnten Falle 2 (Seite 11).

Bei dem Versuche ohne Glaswolle ist der Fall 3 (S. 11) realisiert, denn die Oberfläche nimmt stark ab, wenn das Volumen abnimmt. Das von der Theorie geforderte Verhalten ist also auch hier, wie die Abnahme von $r \cdot f$ zeigt, erfüllt.

Zweitens gestatten die Zahlen, nachdem nun der Adsorptionseffekt eliminiert ist, die Berechnung der Anomalie des Essigsäuredampfes, d. h. der Komplexkonstanten.[1]) Ohne die Rechnung hier ausführlich mitzuteilen, kann man sagen, daß die berechnete Konstante der Dimerie wesentlich kleiner ausfällt, als sie nach den durch die Adsorption entstellten Versuchen von Ramsay und Young sein würde, ein Ergebnis, das sehr zugunsten der von Drucker[2]) bereits am Methylalkohol bestätigten Formel von Bose[3]) spricht, nach der das Produkt aus Komplexkonstanten und Sättigungsdruck von der Temperatur nicht merklich abhängt.

---

[1]) Vergl. Drucker, Z. phys. Ch. **68**, 625 ff. (1909).

[2]) Vergl. Drucker, Z. phys. Ch. **68**, 628 (1909).

[3]) Z. f. Elektrochemie **14**, 296 (1908).

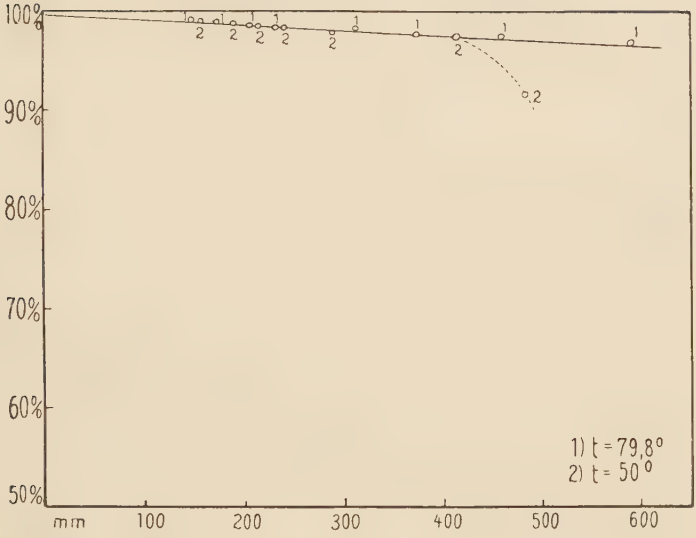
Zusammenfassung.

Es wurde die Dichte von Chloroform, Benzol, Äther, Alkohol und Essigsäure bei Variation von Druck, Temperatur und Glasoberfläche gemessen und aus den gefundenen Resultaten folgende Schlüsse gezogen:

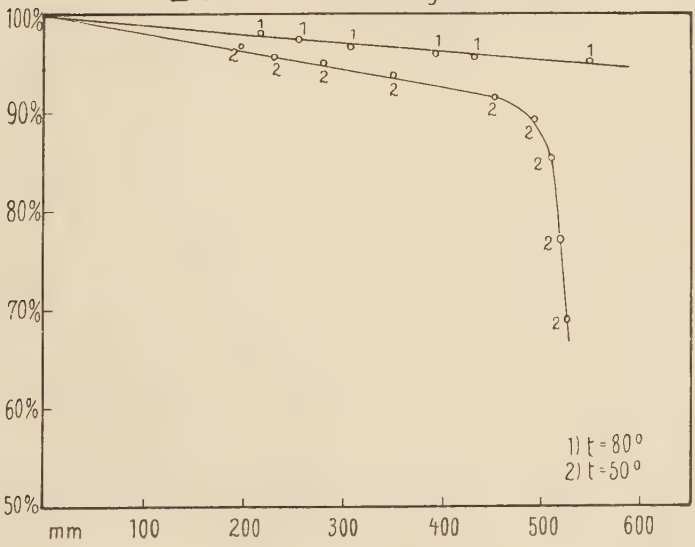
1. Die Versuchsergebnisse von Ramsay und Steele sind auf Versuchsfehler zurückzuführen.
2. Bei der Dichtebestimmung ungesättigter Dämpfe kann die Adsorption meist vernachlässigt werden.
3. Bei der Dichtebestimmung gesättigter Dämpfe muß die Adsorption als Fehlerquelle beachtet werden.

Anhang.

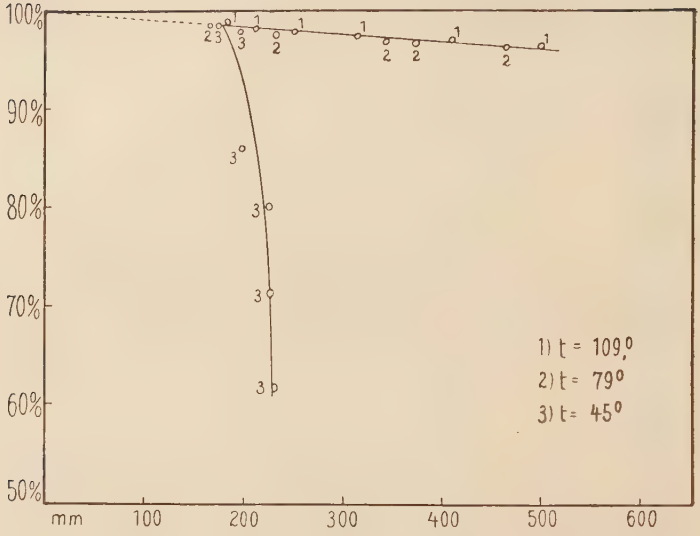
I Chloroform ohne Glaswolle.



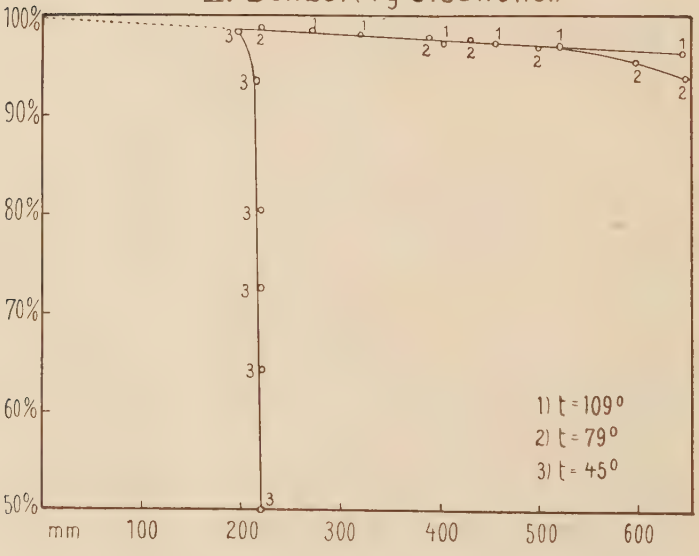
II Chloroform mit 4g Glaswolle.



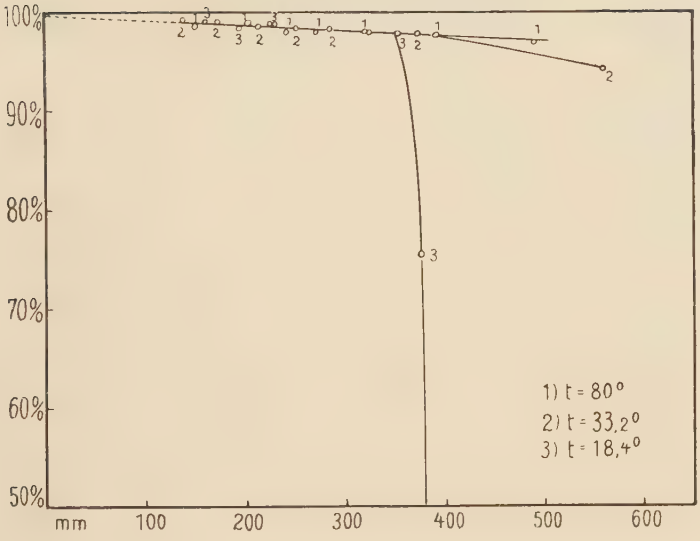
I. Benzol ohne Glaswolle.



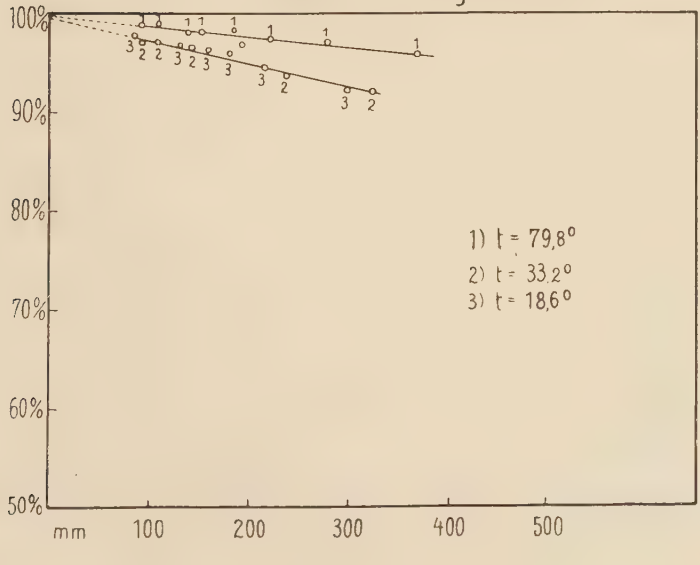
II. Benzol (4g Glaswolle.)



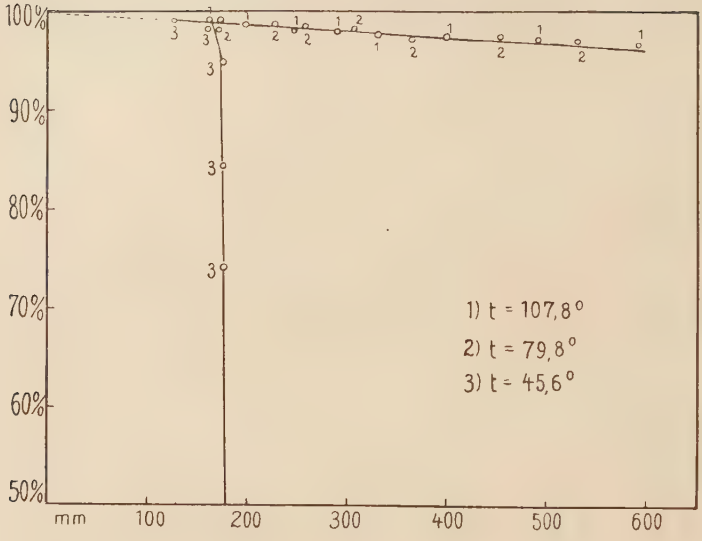
I. Aether ohne Glaswolle.



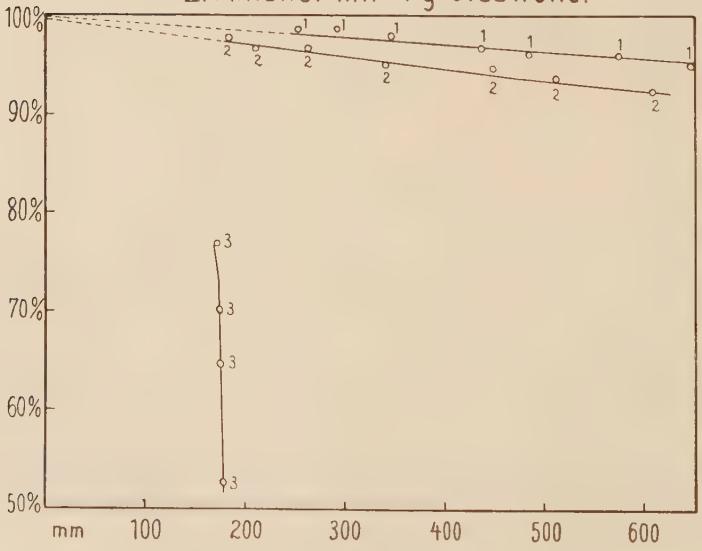
II. Aether mit 4g Glaswolle.



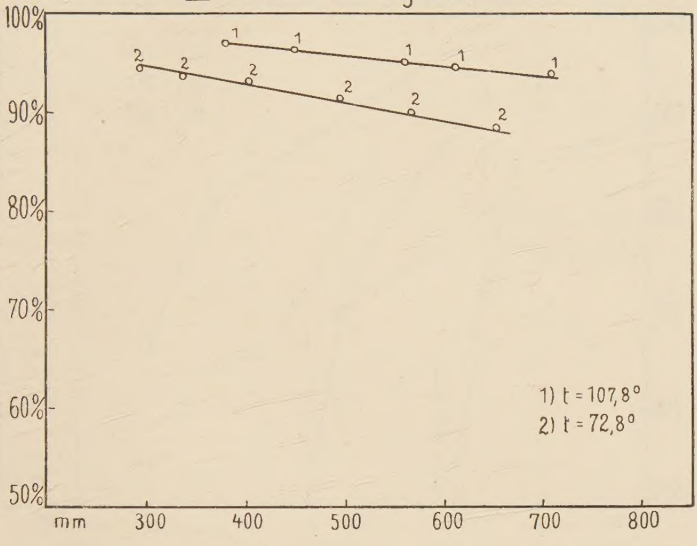
I. Alkohol ohne Glaswolle.



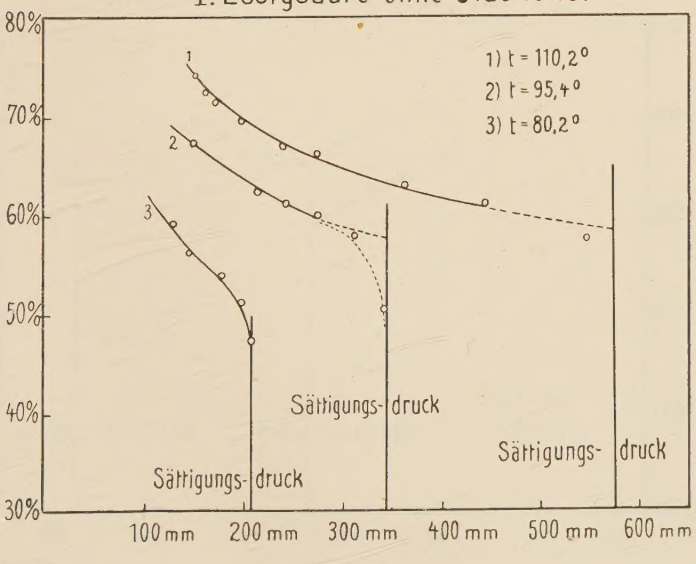
II. Alkohol mit 4 g Glaswolle.



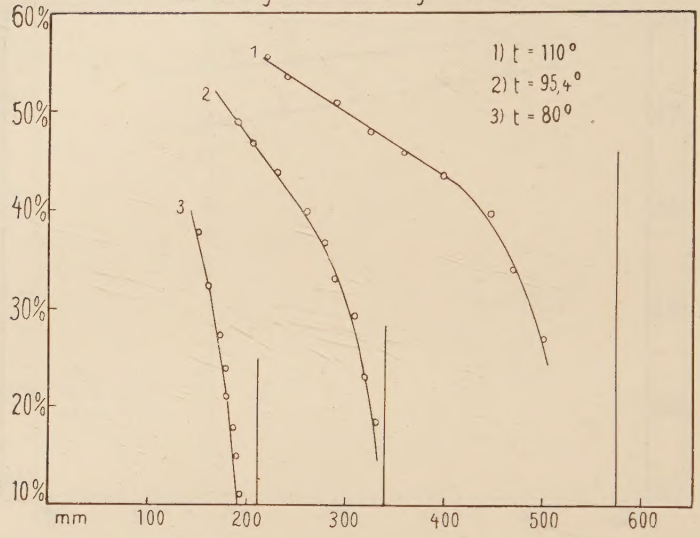
III. Alkohol mit 6 g Glaswolle.



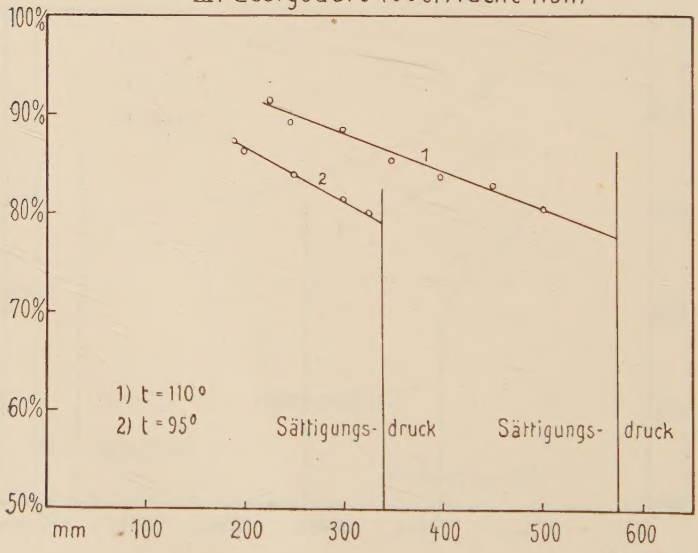
I. Essigsäure ohne Glaswolle.

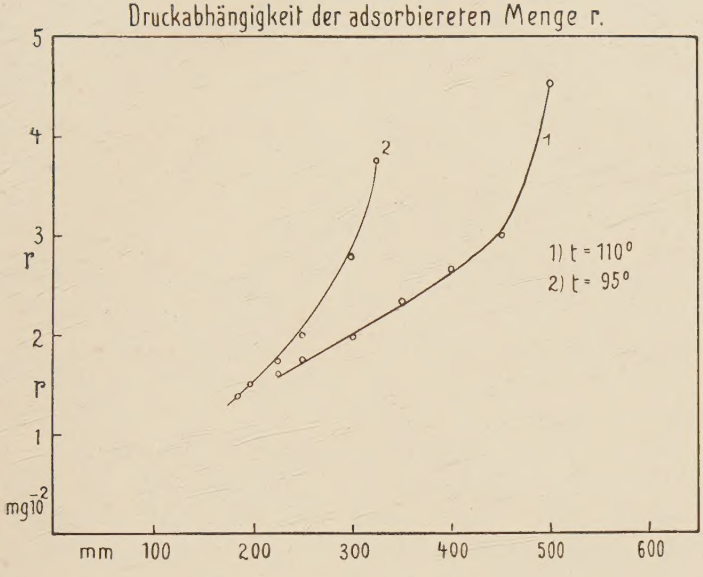


II. Essigsäure mit 2 g Glaswolle.



III. Essigsäure (Oberfläche-Null)




Druckabhängigkeit der adsorbiereten Menge r.
5
4
3
r
2
r
1
mg10⁻²
mm
100
200
300
400
500
600
1
2
1) t = 110°
2) t = 95°

Vita.

Ich, Gustav Ullmann, Sohn des Kaufmanns Wilhelm Ullmann, mosaischer Konfession, bin am 24. Januar 1886 in Wien in Österreich geboren. Nachdem ich daselbst meinen ersten Unterricht in der Lehrerbildungsanstalt im III. Bezirke erhalten hatte, besuchte ich das akademische Gymnasium, das ich im Juli 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. In der Zeit vom 18. Oktober 1904 bis 30. Juli 1906 war ich an der Königl. Bayr. Ludwig-Maximiliansuniversität zu München immatrikuliert, um Naturwissenschaften, insbesondere Chemie und Physik, zu studieren. Diese Studien setzte ich seit 17. Oktober 1906 bis heute an der Universität Leipzig fort. Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei folgenden Herren Professoren und Dozenten: in München: v. Baeyer, v. Groth, Hofmann, Lindemann, Riehl, Röntgen, Sand; in Leipzig: Beckmann, Le Blanc, Drucker, Hausdorff, Heller, Luther, Marx, Schaum, Wundt. Allen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu größtem Danke verpflichtet.